M. Smoluchowski

Elektrische Endosmose ...



I.

Bd II VIII a

2 Figuren

Elektrische Endosmose und Strömungsströme

von

M. v. Smoluchowski

Adresse des Verf.: Prof. M. v. Smoluchowski

~~Lemberg (Österreich)~~ Krakau

~~Dlugosza-Gasse 8.~~ Golebia 13

Bitte bei Übersendung der Correctur um Beischluss des Manuscripts!

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

von

M. v. Smoluchowski

A. Ältere Untersuchungen. Empirische Gesetze.

§ 1). [Übersicht und Nomenclatur]. Eine ganz eigenartige, von der elektrolytischen Überführung fundamental verschiedene Klasse von Erscheinungen bilden die mechanischen Bewegungen, welche an den Grenzflächen zweier Medien (in der Regel Flüssigkeit – fester Körper) durch tangentiale elektrische Strömung hervorgerufen werden, sowie das inverse Phänomen: die Erzeugung elektrischer Ströme durch mechanische Verschiebung zweier Medien entlang ihrer Trennungsfläche.

Da diese Erscheinungen am augenfälligsten an Flüssigkeiten auftreten, welche sich innerhalb fester Wände von grosser Oberfläche, z.B. poröser Diaphragmen, befinden und in diesem Falle seit Langem als „elektrische Endosmose" bekannt sind, erscheint es zweckmässig diese ganze Klasse von Erscheinungen mit dem gemeinsamen Namen elektroendosmotische oder kurz elektrosmotische Phänomene zu bezeichnen.*)

Sie zerfallen, je nachdem der elektrische Strom als Ursache oder als Wirkung auftritt und je nachdem die Flüssigkeit oder der feste Körper sich in Ruhe befindet, in vier Kategorien:

Elektr. Strom bewegt:	El. Strom erzeugt durch Bewegung von:	
Flüssigkeit (Elektrische Endosmose)	Flüssigkeit (Diaphragmenströme, Strömungsströme)	innerhalb ruhender fester Wände
feste Teilchen (Elektrische Kataphorese)	festen Teilchen (Kataphoretische Ströme)	innerhalb ruhender Flüssigkeit

Manche Autoren bezeichnen auch die elektrische Endosmose als „Kataphorese"; hier wird im Anschluss an Freundlich der letztere Ausdruck ausschliesslich im Sinne der Überführung von in Flüssigkeiten suspendirten Teilchen verwendet; demgegenüber können die elektrische Endosmose und die Strömungsströme als elektrosmotische Erscheinungen im engeren Sinne bezeichnet werden.

---

*) Die von manchen Autoren gebrauchten Namen „reibungselektrische" (oder „elektrokinetische" Vorgänge) erscheinen mir weniger zweckmässig; die sogen. Reibungselektrisierung fester Körper (insbesondere beruht auf) einem hievon wesentlich verschiedenen Mechanismus. (Siehe § 73).

I. Elektrische Endosmose.

§2). [Elektroosmose durch Tondiaphragmen]. Die elektrische Endosmose beobachtet man leicht, wenn man in ein U Rohr, dessen Biegung mit Watte, Ton, Sand oder dergl. verstopft ist, Wasser einfüllt und von den beiden Enden her einen genügend kräftigen elektrischen Strom durchleitet. Es wird dabei das Wasser in der Richtung des positiven Stromes übergeführt; diese Erscheinung tritt in reinem, schlecht leitenden Wasser recht auffällig auf, ebenso auch in Alkohol, aber nicht in stark angesäuertem Wasser.

Sie ist zuerst von Reuss[1] in Moskau 1809 entdeckt, dann von Porret[2] beobachtet worden, aber genaue Messungen hat erst Wiedemann[3] 1852 ausgeführt, indem er die Flüssigkeitsmengen bestimmte, welche mit Hilfe von Strömen von gemessener Stärke durch poröse Tondiaphragmen hindurch geführt wurden. Die dabei übergeführten Flüssigkeitsmengen waren sehr bedeutend, einige hundert mal so gross wie die gleichzeitig an den Elektroden zersetzte Menge, so dass sie bequem gemessen werden konnten.

Als Beispiel sei eine auf Wasser bezügliche Versuchsreihe angeführt, wobei die (in willkürlichem Masse gemessene) Stromstärke mit I, die pro Viertelstunde übergeführte Wassermenge mit M bezeichnet sei:

I	144	108	83	60	48	36	29
M	17·77	13·26	10·59	7·46	5·89	4·47	3·38
M/I	0·123	0·123	0·127	0·124	0·123	0·124	0·117

Wir sehen, dass das Verhältnis M/I merklich constant blieb, und dasselbe war auch der Fall, wenn die durchlässige Oberfläche des Diaphragma durch Bestreichen mit Harz verkleinert oder wenn dessen Dicke durch Abschaben verringert wurde. Analoge Messungen wurden an verschieden konzentrierten Lösungen von $CuSO_4$ vorgenommen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen spricht Wiedemann den Satz aus:

„Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Tonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Stromintensität direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig."

Die Unabhängigkeit von letzteren Umständen lässt sich auch direkt

1) F. Reuss, Mém. Soc. Naturalistes Moscou 2, 327, 1809.

2) R. Porret, Gilb. Ann. 66, 272, 1816

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87, 321, 1852

mittelst eines von Hittorf[1] construirten Apparates zeigen, in welchem die Differenz der durch zwei Diaphragmen von verschiedener Dicke (oder Oberfläche) übergeführten Flüssigkeitsmengen ~~so~~ zum Vorschein kommen würde, falls eine solche bestünde.

Der Quotient M/J (auch Wiedemann'sche Zahl genannt) erweist sich dagegen in hohem Grade abhängig von der Natur der angewendeten Flüssigkeit, wie des Diaphragma. Dabei treten nicht nur grosse quantitative Unterschiede auf, sondern in einigen Fällen[2] wurde auch eine Fortführung im umgekehrten Sinne (negative Elektrosmose) beobachtet. Wiedemann's Versuche mit Salzlösungen verschiedener Konzentration scheinen auf eine angenäherte umgekehrte Proportionalität jenes Quotienten mit dem Salzgehalt hinzudeuten.

§ 3). [Elektrosmotischer Druck bei Diaphragmen]. Um diesbezüglich genauere Ergebnisse zu erhalten, beobachtete Wiedemann in der Folge an Stelle der elektrosmotischen Überführung den dieselbe compensirenden hydrostatischen Druck. Es war nämlich vorauszusehen, dass dieser ein direktes Mass für die elektrosmotische Kraft sein würde, während die übergeführte Flüssigkeitsmenge überdies von dem Werte des Zähigkeitskoefficienten abhängen muss.

Es wurde also das Gefäss, in welches die Flüssigkeit durch die Elektrosmose übergeführt wird, geschlossen und mit einem Quecksilbermanometer verbunden; der Quecksilbermeniskus stieg dann bei Einleitung des Stromes, bis ein Druck erreicht wurde, dessen Höhe von der Stromstärke, den Dimensionen des Diaphragma und der Konzentration der Lösung abhieng. Es handelte sich um die Abhängigkeit dieses elektrosmotischen Druckes P von den genannten Factoren. Die Versuche Wiedemann's mit $CuSO_4$-Lösungen ergaben diesbezüglich:

1). Proportionalität des Druckes P mit der Stromstärke J; beispielsweise bei Verwendung einer 19 % Lösung:

J	128	109	97	73	65·3	58·3	45	26·5	13
P	176·5	147·5	132·5	100·5	89·0	80·5	61·0	37·5	19·5
P/J	1·38	1·35	1·37	1·38	1·36	1·38	1·36	1·41	1·36

1). W. Hittorf, Pogg. Ann. 98, 8, 1856.

2) ~~2~~ H. Munck, Archiv f. Physiol. 1873, p. 241, 505; ~~[illegible]~~ G. Gore, Proc. Roy. Soc. 31, 253, 1880; G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 513, 1861.

2). Umgekehrte Proportionalität mit der freien Oberfläche Ω des Tondiaphragma, ~~s~~ z. B. (wenn die ursprüngliche Oberfläche als Einheit angenommen wurde):

Ω	1	0.70	0.40	0.20
P/J	1.37	1.80	3.42	6.00
$\Omega P/J$	1.37	1.26	1.37	1.20

3). Proportionalität mit der Dicke d desselben:

d	8	4	1.7 – 2 mm.
P/J	3.30	1.62	0.73
P/Jd	0.41	0.40	0.43 – 0.36

4). Angenäherte Proportionalität mit dem spezifischen Widerstand σ der $CuSO_4$ Lösung:

Prozentgehalt	16.25	9.22	6.6	3.4	1.8
σ	18.0	27.0	32.5	55.5	100.0
P/J	1.35	1.88	2.44	3.79	6.80
$P/J\sigma$	7.50	7.33	7.50	6.83	6.80

Die von Wiedemann erhaltenen Resultate lassen sich also in der angenäherten Formel zusammenfassen:

$$(1) \ldots\ldots P = c\,\frac{J d \sigma}{\Omega}$$

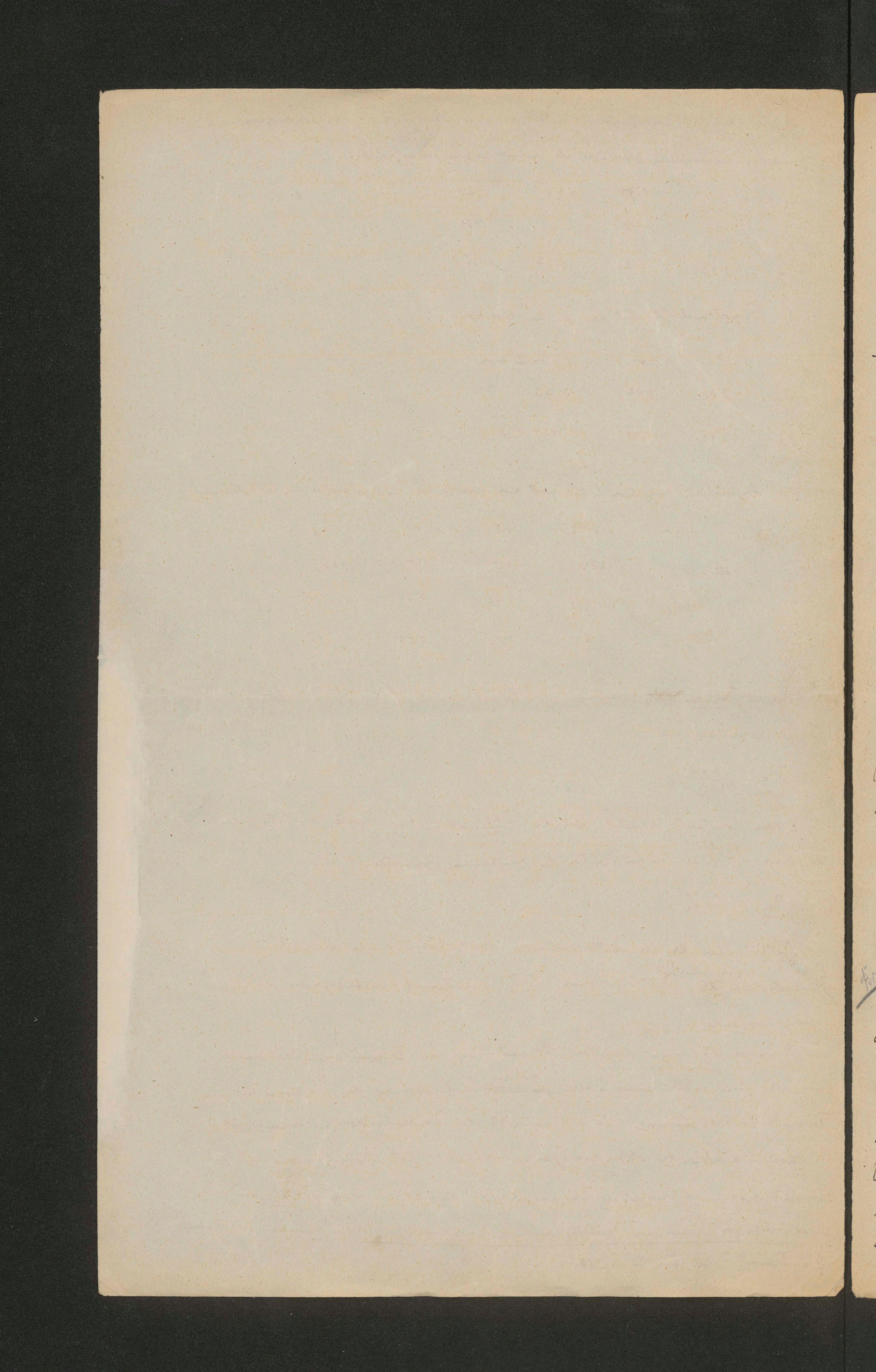
(wo c eine Constante bedeutet), oder da $\frac{J d \sigma}{\Omega}$ nach Ohm's Gesetz der Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ zu beiden Seiten des Diaphragma proportional ist:

$$(2) \ldots\ldots P = c\,(V_1 - V_2)$$

Mithin wäre ~~ist~~ der elektroosmotische Druck für Lösungen verschiedener Konzentration (angenähert!) der Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ proportional, unabhängig von den übrigen Versuchsumständen.

Genauere Messungen derselben Art sind später von Freund[1] ausgeführt worden, und zwar insbesondere zum Zweck ~~genauerer~~ näherer Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Lösung. Da sich nämlich die Konzentration der beiderseitigen Elektrolyten ~~u~~ infolge des Stromdurchganges verändert, hat Freund sowohl die Konzentration p (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) wie auch die Leitfähigkeit, und zwar sowohl vor Beginn des Versuches, wie auch nach demselben in dem inneren (Kathodischen)

1) C. Freund, Wied. Ann. 7, 53, 1879.



Gefäss und in dem äussern (anodischen) Gefäss, gemessen und dabei auch auf die Versuchstemperatur, welche eine ziemlich bedeutende Rolle spielt, geachtet.

Als Beispiel sei eine Reihe von Resultaten (nach dem Prozentgehalt geordnet) wiedergegeben, welche sich auf $ZnSO_4$ – Lösungen bei einer Temperatur von 15·0 – 16·1° beziehen. Dabei bezeichnete i und a die auf das innere resp. äussere Gefäss bezüglichen Werte:

I (Amp.)	P (mm.)	p_i	p_a	$1/\sigma_i \cdot 10^8$	$1/\sigma_a \cdot 10^8$	$\frac{P}{I\sigma_i} \cdot 10^6$	$\frac{P}{I\sigma_a} \cdot 10^6$
0·650	59·4	24·4	25·7	448	440	409	402
0·629	58·1	19·6	20·2	421	426	388	393
0·642	57·6	19·6	20·3	420	426	377	383
0·648	54·0	19·2	20·7	426	438	355	365
0·603	52·3	14·5	15·4	367	377	318	327
0·571	46·8	13·6	14·8	357	375	293	307
0·515	52·2	10·7	10·5	306	301	333	305
0·465	48·6	9·50	10·6	276	298	289	312
0·356	53·4	5·43	5·81	181	190	272	285
0·377	54·5	5·38	6·12	182	201	262	290
0·190	52·9	1·72	1·99	66·3	76·3	186	213
3	3	3	3	3	3	3 1/2	4

Diese Messungen beweisen also, dass die von Wiedemann vermutete angenäherte Proportionalität des Druckes mit dem spezifischen Widerstand der Lösungen kein allgemeines Gesetz ist; zwar erweist sich der Koeffizient c der Formel (1) für $CuSO_4$ – Lösungen einigermassen constant, nimmt jedoch für $ZnSO_4$-Lösungen mit wachsender Konzentration zu; für $Cu(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$ nimmt er bedeutend ab. Dies gilt sowohl wenn die innere als auch wenn die äussere Konzentration als massgebend betrachtet wird; dabei zeigt sich, dass für starke Konzentrationen zwischen den Lösungen verschiedener Salze grosse Unterschiede im Werte jenes Koeffizienten bestehen, dass aber die Unterschiede mit zunehmender Verdünnung abnehmen.

Im übrigen sind auch die Messungen von Freund zur Ableitung genauer Zahlenwerte nicht geeignet, da für die Elektroosmose die Konzentration in unmittelbarer Umgebung des Diaphragma massgebend sein muss, welche weder mit den i noch mit den a Werten identisch ist. In dieser Hinsicht wären jene Versuche wohl einer Verbesserung fähig. Auch müsste bei der Berechnung noch eine Fehlerquelle

in Betracht gezogen wurden, auf welche Van der Ven[1] aufmerksam gemacht hat, nämlich die Differenz des hydrostatischen Druckes (im inneren und äusseren Raume) infolge verschiedener Konzentration der beiden Flüssigkeitssäulen.

Weitere Versuche über ~~Elektroosmose~~ diese Erscheinungen siehe § 27, 28, ~~42~~, (45, 49–) 53.

§ 4). [Flüssigkeitsbewegung in Kapillarröhren bei Entladung von Leydener Flaschen]

Einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntniss des Mechanismus dieser Phänomene stellen die Versuche von Quincke[2] dar und diese haben zur Aufklärung der ganzen Erscheinung wesentlich beigetragen. Um nämlich genauer definierte Versuchsbedingungen zu erzielen, benützte Quincke an Stelle des Tondiaphragma gläserne Kapillarröhren und stellte fest, dass auch in diesen eine Überführung, resp. ein elektrosmotischer Druck auftritt, ebenso wie bei Diaphragmen; nur musste er hiebei erheblich höhere Potentialdifferenzen anwenden, um merkliche Wirkungen zu erzielen.

Um quantitative Messungen anzustellen, verband Quincke eine unter geringem Winkel zur Horizontalebene geneigte Kapillare, in welche (an drei Stellen) als Elektroden dienende Platindrähte eingeschmolzen waren, mittels eines U förmigen Verbindungsstückes mit einem weiteren Gefäss in welches Flüssigkeit zu ~~entsprechender~~ passender Höhe eingefüllt wurde. Sobald zwischen den Elektroden die Entladung von Leydener Flaschen eingeleitet wurde, trat eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare ein, ~~welche mit~~ und zwar im Sinne der Stromrichtung, falls Wasser angewendet wurde, ~~welche mit dem Mikro~~ deren Grösse mikroskopisch gemessen wurde.

Als Beispiel sei folgende Messungsreihe angeführt, in welcher (Wasser in) einer Kapillare ~~mit~~ von der inneren Weite 0·9 mm, Länge 200 mm., Neigungswinkel 5°43'5' verwendet wurde. Darin bedeutet q die Anzahl der Funken der Lane'schen Massflasche, welche ein Mass der durchgesandten Elektrizitätsmenge bildet, Δh ist die Verschiebung (1 Skalenteil = 0·0437 mm.), −Δh die bei Commutierung der Entladung stattfindende Verschiebung. In der letzten ~~Columne~~ Reihe sind die unter Annahme der Proportionalität von ~~Δh~~ Δh zu q berechneten Werte angegeben.

---

1) E. V. d. Ven, Arch. d. Musée Teyler 8. 93, 199, 363, 489. 1902/3; 9. 97, 217, 573. 1904/5; 10. 85, 433. 1907; 11. 185. 1908.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. 513. 1861.

q	60	40	30	20	10	5
Δh	48·8	34·5	23·9	14·3	7·5	4·1
−Δh	−47·0	−32·1	−22·2	−14·8	−7·3	−3·5
Δh ber.	47·3	31·5	23·6	15·8	7·9	3·9

P

Es folgt also, dass die Verschiebung des Meniskus proportional ist der durch die Flüssigkeit geleiteten Elektricitätsmenge.

~~Wk~~ Ferner wurde die vom Strom durchflossene Länge der Röhre variirt, indem die Entladung zwischen je zwei der drei eingeschmolzenen Elektroden hindurchgeleitet wurde; dies ergab Proportionalität der Verschiebung zur Länge der stromdurchflossenen Flüssigkeitssäule.

Versuche mit einem aus zwei Teilen von verschiedenem Querschnitt zusammengesetzten Rohr zeigten, dass die Verschiebung viel grösser ist bei kleinerem Querschnitt; ebenso nahm dieselbe bedeutend zu, als der Querschnitt durch Einschieben eines dünnen Glasstäbchens verengert wurde.

Die Grösse der Verschiebung war übrigens in hohem Grade von der Reinheit der Röhre und des Wassers abhängig, sie nahm mit der Zeit ab, während die Leitfähigkeit ~~durch Zusatz~~ des Wassers durch Auflösung des Glases wuchs. Ebenso bewirkte Vermehrung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Säuren oder Salzen eine Abnahme der Verschiebung (in roher Annäherung umgekehrt proportional der Leitfähigkeit). Dagegen war dieselbe für Alkohol grösser als für Wasser.

§ 5). [Steighöhe in Kapillaren]. Ein Faktor, welcher bei diesen Versuchen complicirend mitwirkt, ist die zeitliche Veränderung der Verschiebung und ein gewisser Einfluss der Dauer der Entladung. Unabhängig hiervon sind die mit Benützung konstanter galvanischer Ketten angestellten Versuche, welche genauere, in einigen Einzelheiten etwas abweichende Resultate lieferten.

Sie lassen sich dahin zusammenfassen, dass die dem elektrosmotischen Druck entsprechende Steighöhe proportional ist der angewendeten elektromotorischen Kraft, ohne Rücksicht auf die Länge der Flüssigkeitssäule, und umgekehrt proportional dem Querschnitt der stromdurchflossenen Röhre. In der nachfolgenden Tabelle, in welcher l die wirksame Röhrenlänge, r den Röhrenradius (beides in mm.)

φ den Neigungswinkel, n die Anzahl der benützten Grove Elemente, Δh die Steighöhe in Skalenteilen bezeichnet, ergibt sich dieses Gesetz in der angenäherten Konstanz des Ausdruckes:

$$b = 0\cdot0437 \cdot \frac{r^2}{n}\, \Delta h \sin\varphi \qquad (3)$$

zu erkennen, welcher die Niveaudifferenz bedeutet, die ein Grove Element (= 1·91 Volt) in einer Röhre von 1mm Radius hervorrufen würde.

Göpel

I	2r	φ	n	Δh	b.10⁴
96	0·376	9° 6·5'	81	20·15	0·607
96	"	8° 52·8'	78	19·51	0·595
96	"	8° 49·7'	78	18·07	0·555
100	0·897	4° 26·5'	78	7·33	0·640
100	"	5° 14'	78	5·85	0·601
100	"	5° 26·5'	80	5·87	0·597
205	1·775	8° 49·7'	78	0·94	0·644
230	1·885	2° 38·5'	78	2·38	0·549
230	1·990	2° 38·5'	78	2·31	0·590

K

Somit betrug die Konstante b im Mittel für Wasser in Glasröhren $b = 0\cdot0000597$, für eine innen mit Schellack überzogene Röhre $b = 0\cdot0000792$, für eine innen versilberte Röhre $b = 0\cdot0000545$ ~~384~~ bis $0\cdot0000384$. Der Säurezusatz nimmt die Steighöhe ab, jedoch in viel geringerem Grade als bei den früher erwähnten Versuchen; ~~selbst~~ auch wenn die Leitfähigkeit des Wassers durch Auflösung des Glases auf das 20fache gestiegen war, blieb die Steighöhe wenig verändert. Für absoluten Alkohol in Glasröhren war $b = 0\cdot0000341$; derselbe wurde ebenfalls im Sinne des positiven Stromes übergeführt; eine gewisse stark verunreinigte Sorte Alkohol zeigte jedoch Überführung im entgegengesetzten Sinne, die oben dargelegten Gesetzmässigkeiten bleiben aber auch für diese Flüssigkeit gültig.

Ebenso zeigte auch Terpentinöl in Glasröhren, wie auch in solchen welche mit Schellack überzogen waren, negative Überführung, dagegen positive in einer mit Schwefel ausgekleideten Röhre. Schwefelkohlenstoff wurde meist positiv, in einer bestimmten Sorte von Glas negativ übergeführt, bei Quecksilber war selbst in den engsten Röhren keine Bewegung zu constatiren, ebenso zeigten Äther, Steinöl, Knochenöl keine bestimmt erweisbare Wirkung.

Später wurde ein Teil der Versuche Quincke's von Tereschin[1] mittels eines ganz

1) S. Tereschin, Wied. Ann. 32, 333, 1887.

ähnlichen Apparates (mit grösserer Präcision) wiederholt, und es wurde abermals die Unabhängigkeit der Grösse b von der Röhrenlänge und von der Potentialdifferenz konstatirt. Dabei ergaben sich für eine Flintglasröhre nachfolgende Werte (bezogen auf Grove Elemente): Wasser $b = 0{\cdot}0_4 535$; Methylalkohol $b = 0{\cdot}0_4 244$; Äthylalkohol $b = 0{\cdot}0_4 165$. Weitere Versuche siehe § 46.

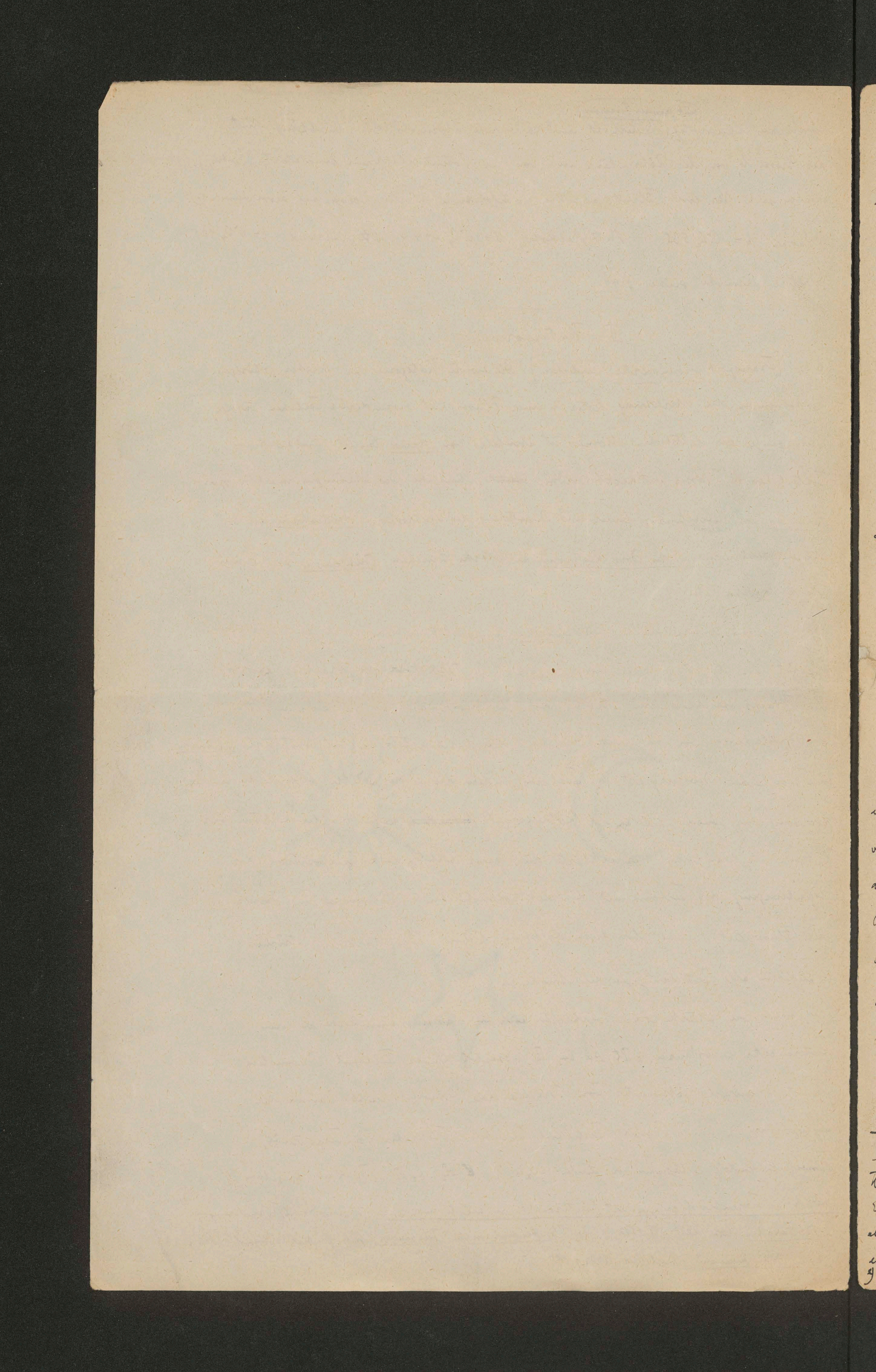
II Kataphorese.

§ 6). [Transport suspendirter Teilchen] Die zweite Kategorie der hieher gehörigen Erscheinungen, die Überführung fester in einer Flüssigkeit suspendirter Teilchen infolge Durchganges des elektrischen Stromes, ist ebenfalls von Reuss loc. cit. und zwar an Tonteilchen in Wasser entdeckt worden. ~~Auch~~ Ähnliche Beobachtungen machten später Faraday an Seidefasern, ferner mit Benützung des Mikroskops Heidenhain an Chlorophyllkörnern, E. du Bois Reymond an Stärkekörnchen, Jürgensen an Carmin, Stärkekörnchen etc.[1]

Genauere Untersuchungen hat Quincke angestellt, indem er in den Überführungsapparat (loc. cit. § 5) Wasser mit suspendirten Stärkekörnchen brachte, das Rohr mit Wachs verschloss und Ströme von Elektrisirmaschinen, galvanischen Ketten oder Entladungen von Leydener Flaschen hindurchleitete. Dabei constatirte Quincke eine zweifache Bewegungsart der Teilchen, indem die in der Mitte befindlichen in der Richtung zur Anode, die ~~an~~ der Röhrenwand ~~befindlich~~ nahen in der Richtung zur Kathode hin wanderten. Er erklärte dies ganz richtig als Superposition der Eigenbewegung der Teilchen und der elektrosmotischen Strömungen im Inneren der Flüssigkeit, welche eben diese Richtung haben. Bei stärkeren Strömen wanderten alle Teilchen gegen die Anode zu.

Ebenso wie Stärkekörner verhalten sich in Wasser sämmtliche anderen untersuchten Substanzen: z. Pt, Au, Cu, Fe, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Schwefel, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Tröpfchen von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Bläschen von Luft, CO_2, O_2, H_2, C_2H_4. Wurden dieselben jedoch in Terpentinöl suspendiert untersucht, so zeigte nur Schwefel anodische Wanderungs-

1) M. Faraday, Exp. Res. № 1562, 1838; E. Heidenhain u. Jürgensen, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1860 p. 573; E. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1860 p. 895.



richtung, während die übrigen untersuchten Stoffe sich gegen die Kathode zu bewegten.

Quantitative Messungen wurden mit Hilfe eines Okularmikrometers und eines Chronometers an einem nahe der Röhrenaxe in einer 1·89 mm weiten Kapillare befindlichen Lycopodium-teilchen in Wasser angestellt; dieselben ergaben Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Stromintensität, (unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule und der angewendeten elektromotorischen Kraft). Dies illustriert die nachstehende Beobachtungsreihe, in welcher T die zum Durchlaufen von fünf Scalenteilen erforderliche Zeit angibt, falls durch n Grove'sche Elemente innerhalb der Röhre von der Länge L ein Strom J erzeugt wird.

L	n	J	T	$JT.10^{-2}$
460	32	40·4	53·3	21·6
230	32	99·8	23·5	23·5
460	77	115·7	20·5	23·8
230	77	298·1	8·2	24·5

Das Produkt JT ist also merklich konstant.

Bei Anwendung von Entladung von Leydener Flaschen war der von den Teilchen zurückgelegte Weg proportional der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge, unabhängig von der Länge der Flüssigkeitssäule.[1]

III. Strömungsströme.

§7). [Diaphragmenströme]. Gehen wir nun zu der inversen Erscheinung über, d. i. der Erregung von Potentialdifferenzen und damit von „Strömungsströmen" infolge Strömens einer Flüssigkeit entlang fester Wände, insbesondere durch enge Kanäle (Diaphragmen oder Kapillarröhren).

Diese Erscheinung hat Quincke[2] entdeckt. Er verwendete Tonplatten, welche zwischen eben abgeschliffenen Glasröhren eingekittet waren, oder auch Diaphragmen, welche aus verschiedenen in Glasröhren fest eingestampften Pulvern bestanden, und constatierte dass zwischen Platinelektroden, zu beiden Seiten derselben, eine galvanometrisch messbare Potentialdifferenz entstand, sobald Wasser durch das Diaphragma hindurchgepresst wurde. Die Richtung des elektrischen Stromes stimmte mit der Strömungsrichtung des Wassers überein (so dass also die Anode sich unter niederem, die Kathode unter höherem Druck befand). Als Materialien zur Herstellung der Diaphragmen wurden verwendet: Seidenzeug, Leinwand, Elfenbeinspäne, Glaspulver, Sand, Holzspäne, Schwefel, gebrannter Ton, Talk, Graphit, Dänische Kohle, Platinschwamm, Eisenfeile.

1) Manche Autoren sehen auch die von verschiedenen Beobachtern untersuchten, zur Darstellung elektrischer Kraftlinien verwendbaren Figuren, welche in Suspensionen verschiedener Pulver in Terpentinöl u. dergl. zwischen eingetauchten Elektroden entstehen, als eine mit der Kataphorese zusammenhängende Erscheinung an. Hiebei können wohl auch elektrostatische Kräfte (in Folge Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten) in Frage kommen. Eine andere Erklärungsweise, experimentelle Details, sowie Litteraturzusammenstellung: siehe M. Seddig, Ann. d. Phys., 11, 815, 1903; Dissert. Marburg 1902.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 107, 1, 1859; 110, 38, 1860.

Bei Veränderung des hydrostatischen Druckes ergab sich Proportionalität der elektromotorischen Kraft (und der durchgeflossenen Wassermenge) mit dem wirksamen Drucke. Anwendung zweier verschieden dicker Tonplatten (1·025 mm. und 4·682 mm Dicke), sowie Verminderung der freien Oberfläche der Tondiaphragmen zeigte weiter, dass diese Umstände die Grösse der elektromotorischen Kraft nicht beeinflussen. Es ist somit die der Druckdifferenz einer Atmosphäre entsprechende elektromotorische Kraft eine von der Bauart des Diaphragmas ganz unabhängige Konstante, welche nur von der Substanz desselben und von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Dieselbe würde den Messungen von Quincke zufolge betragen für reines Wasser rund:

Schwefel	Quarzsand	Schellackkulper	Seide	Gebr. Ton	Asbest	Porzellan	Elfenbein	Tierische Blase	
10·9	6·9	3·7	1·3	0·40	0·25	0·22	0·034	0·017	Volt

Diese Zahlen können übrigens nur zu beiläufiger Orientirung dienen, da die Werte in hohem Grade von der Reinheit des Wassers abhängen. Zusatz von Salz oder Säure vermindert die Wirkung, Zusatz von Alkohol vermehrt dieselbe.

§ 8). [Strömungsströme in Kapillaren] Dass analoge Strömungsströme in gläsernen Kapillaren auftreten beim Durchpressen von Wasser, ist zuerst von Zöllner[1] nachgewiesen worden. Seine Messungen, wie auch diejenigen von Edlund[2] dürften jedoch von der Polarisation erheblich beeinflusst sein. Frei von diesem Übelstande sind die Messungen, welche Haga[3] und Clark[4] mit Hilfe des Quadrantenelektrometers ausführten.

Haga benützte enge Kapillaren unter Drucken, für welche das Poiseuille'sche Durchflussgesetz giltig war; dabei ergab sich die Potentialdifferenz E (in willkürlichem Masse (1 Einheit = 0·017 Volt)) proportional dem Druck P (in mm. Hg) und unabhängig von der Länge der Röhre L, wie das beispielsweise folgende Versuchsreihe an einer Röhre von 0·348 mm. Radius zeigt

L	402 mm.			252 mm.	
P	156·5	84·0	120·0	77·6	146·9
E	40·3	16·5	29·1	19·4	36·5
$\frac{100\,E}{P}$	25·7	24·5	24·3	25·0	24·4

P

1) F. Zöllner, Pogg. Ann. 148, 640, 1873.

2) E. Edlund, Pogg. Ann. 156, 251, 1875; Wied. Ann. 1, 184, 1877; 3, 489, 1878; 8, 127. 1879; 9, 95, 1880. Siehe auch die Kritik seitens Dorn, loc. cit. § 26.

3) H. Haga, Wied. Ann. 2, 326. 1877; 5, 287. 1878.

4) J. W. Clark, Wied. Ann. 2, 335. 1877.

~~Die einem bestimmten hydrostatischen Überdruck entsprechende Potentialdifferenz~~

Die Werte (des Verhältnisses) $\frac{E}{P}$ waren jedoch bei verschiedenen Röhren verschieden, (ohne dass übrigens eine Abhängigkeit von der Röhrenweite klar hervorgetreten wäre). So betrugen sie im Mittel für die untersuchten Röhren, welche Radien r (in mm.) besassen:

r	0·152	0·327	0·335	0·348
$\frac{E}{P}$	39·4	45·3	43·8	24·8

Die Versuche von Clark waren mit teilweise weiteren Röhren und mit erheblich grösserem Druck, nämlich dem 1·69 Atm. betragenden Wasserleitungsdruck angestellt. Die nachstehende Tabelle enthält die hierbei erhaltenen Werte für E (in Daniells), nebst dem Radius, resp. im Falle elliptischen Querschnittes der Halbaxen desselben (in mm), Länge l und pro Minute durchströmender Wassermenge Q (in cm³):

r	l	Q	E
0·069 } 0·149	308	1·31	1·71
0·148	226	58	1·57
0·121 } 0·218	215	16·7	1·68
0·346	112	199	1·46
0·398	142	155	1·18
0·522	204	490	1·45
0·706	225	995	1·07
3·83	335	24147	0·21

In allen diesen Versuchen ist es übrigens sehr schwierig, constante Werte zu erzielen, da unmerkliche Verunreinigungen des Wassers oder der Röhren grosse Unterschiede bedingen und auch ~~stets~~ mit der Zeit, wohl infolge Auflösung des Glases, eine Abnahme der Wirkung eintritt. Wurde die Glasröhre innen mit Schellack oder Fett bedeckt, so ergaben sich höhere Werte, bei Versilberung dagegen geringere.

Weitere Versuche über Strömungsströme § 26, 30, 33.

---

3. Doppelschicht-Theorie. Formale Gesetze der Elektrosmotischen Erscheinungen.

I. Helmholtz's Berechnung für Kapillarröhren.

§ 9). [Allgemeine Begründung der Doppelschicht-Theorie]. Wiedemann war anfänglich der Ansicht, ~~[illegible]~~ dass die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes sei, indem derselbe mechanische, ~~Potentiale~~ an den Volumelementen der Flüssigkeit angreifende Kräfte hervorbringe, aus deren Zusammensetzung der ~~die~~ elektrosmotische Druck resultiert. Diese Auffassung ward infolge der Erkenntniss

des spezifischen Einflusses des Materials der festen, die Flüssigkeit begrenzenden Wände unhaltbar; auch würde sie bei constanter elektromotorischer Kraft Unabhängigkeit des elektrosmotischen Druckes vom Querschnitte bedingen, während derselbe nach Quincke dem Querschnitt verkehrt proportional ist.

Quincke[1] erkannte die Elektrosmose und die Strömungsströme als zusammengehörige inverse Phänomene und gab eine Erklärung derselben auf Grund der Annahme einer elektrischen Doppelschichte an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand. Nimmt man nämlich an, dass die positive ~~Seite~~ Belegung der Doppelschichte in die Flüssigkeit falle, die negative in den festen Körper, so wird die positiv geladene Flüssigkeitsschichte bei Existenz eines tangentialen Potentialgefälles längs der Oberfläche in der Richtung desselben verschoben werden und wird so die übrige Flüssigkeit infolge der inneren Reibung nach sich ziehen. Der elektrische Strom übt demnach keine Volumwirkung aus, sondern er zieht die Flüssigkeit gleichsam an der Haut mit, und zwar gegen die Kathode oder Anode hin, je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschichte positives oder negatives Zeichen hat.

Umgekehrt muss eine Flüssigkeitsströmung offenbar auch eine Elektrizitätsströmung hervorrufen, indem sie eine Verschiebung der den Wänden anliegenden geladenen Schichten mit sich bringt.

§ 10). [Mathematische Formulierung für Kapillarröhren durch Helmholtz] Diese Theorie wurde von Helmholtz[2] in eine präzise mathematische Form gebracht, wodurch eine quantitative Vergleichung mit den Versuchsresultaten ermöglicht wurde. Helmholtz's Theorie bezieht sich auf ~~Kapillarröhren~~ cylindrische Röhren, welche von einem ihrer Länge nach gerichteten elektrischen ~~Potentialgefälle~~ Strome durchflossen werden.

Dabei setzt die Berechnungsweise von Helmholtz voraus:

1). dass die hydrodynamischen Gleichungen für zähe Flüssigkeiten nicht nur für das Innere der Flüssigkeit, sondern auch für den ganzen Bereich der Doppelschichte giltig sind,

2). dass nur eine lamellare Flüssigkeitsbewegung stattfinden kann, d. h. dass die Strömungslinien parallel der Axe seien, was bekanntlich unter gewissen von Reynolds[3] näher präzisierten Bedingungen in Kapillarröhren der Fall ist,

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 583, 1861; — 2) Hv. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337, 1879; Ges. Abh. I, 855, 1882; (in letzterer Redaktion sind einige Versehen corrigiert.)

3) O. Reynolds, Phil. Trans. 174, 935, 1883.

3). dass sich das äussere Potentialgefälle über das Potentialgefälle der Doppelschicht einfach superponiert.

Bezeichnen wir mit φ das elektrische Potential im Falle dass sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet; dann ist φ im ganzen Inneren derselben konstant, gleich φ_i, und nur im Bereich der Doppelschichte erfährt es eine rapide Änderung, so dass der Wert φ_a an der festen Wand von ~~jenem Wert~~ φ_i merklich verschieden ist. Das äussere, den konstanten elektrischen Strom in der Richtung der X-Axe hervorrufende Potential ~~ist ...~~ wird gleich $-i\sigma x$, wenn i die Stromdichte $= \frac{I}{Q}$ und σ den spezifischen Widerstand bedeutet; somit erhalten wir das gesammte Potential U durch Superposition:

(4).......$U = \varphi - i\sigma x$

Die hydrodynamischen Grundgleichungen nehmen in unserem Falle die Form an:

(5).....$X - \frac{\partial p}{\partial x} = -\eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) = -\eta\, \Delta^2 u$

wenn wir nur eine laminare Strömung in der Richtung der X-Axe zulassen.

Dabei bezeichnet (η den Reibungskoeffizienten und) X die infolge des äusseren Potentialgefälles auf elektrisch geladene Flüssigkeitsteilchen wirkende Kraft; dieselbe ist gleich dem Produkt aus deren elektrischer Volumdichte ε und dem Potentialgefälle, somit: $X = \varepsilon i \sigma$.

Unter Benützung der Poisson'schen Gleichung:

(6).....$\Delta^2 U = -4\pi\varepsilon$

und unter Berücksichtigung der Relation $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{P}{L}$, wo P die an den Enden der Röhre L wirkende Druckdifferenz bezeichnet, erhält man somit die Grundgleichung:

(7).....$\frac{i\sigma}{4\pi}\,\Delta^2 U + \frac{P}{L} = \eta\, \Delta^2 u$

Hiezu kommt noch die Grenzbedingung für die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand. Helmholtz lässt der Allgemeinheit wegen die Möglichkeit eines Gleitens der Flüssigkeit längs der festen Wand zu und setzt die Geschwindigkeit an der Grenze

(8).. $\bar{u} = \zeta \frac{\partial u}{\partial N}$

wo ζ den Gleitungskoeffizienten, N die nach innen gezogene Normale bedeutet; in den Anwendungen nimmt er jedoch an, dass dieser Koeffizient gleich Null ist, das heisst dass die äusserste Flüssigkeitsschichte an der festen Wand haftet, was bei den gewöhnlichen Strömungserscheinungen von Flüssigkeiten in Kapillarröhren

heute als sicher erwiesene Tatsache gilt. Wenn wir dies zur Vereinfachung von vornherein einführen, so gestaltet sich die weitere Rechnung folgendermassen:

Die Geschwindigkeit u lässt sich in zwei Teile zerlegen $u = u_0 + u_1$, so dass:

$$\frac{P}{L} = \eta \Delta^2 u_0$$

$$\frac{i\sigma}{4\pi} \Delta^2 U = \eta \Delta^2 u_1$$

wobei an der Wand die Grenzbedingung gilt: $\bar{u}_1 = \bar{u}_2 = 0$.

Die Bewegung u_0 ist somit die gewöhnliche, in einer zähen Flüssigkeit unter dem Einfluss eines hydrostatischen Druckgefälles $\frac{P}{L}$ vor sich gehende Flüssigkeitsströmung, welche dem Poiseuille'schen Gesetz gehorcht. Die Bewegung u_1 ist die durch das elektrische Potentialgefälle allein hervorgebrachte Strömung; beide superponieren sich einfach.

Aus der letzten Gleichung folgt: $u_1 = \frac{i\sigma}{4\pi\eta} U + F(x) + C$

wo $F(x)$ eine beliebige Function von x bedeutet. Es wäre von vornherein allerdings möglich noch eine beliebige Lösung der Differentialgleichung $\Delta^2 u_1 = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) u_1 = 0$ hinzuzufügen; da aber u_1 an der Wand gleich Null ist, das Potential U daselbst (bei gegebenem x) einen ~~[illegible]~~ von y und z unabhängigen Wert hat, so folgt aus einem bekannten Satz der Potentialtheorie, dass jene Lösung ~~[illegible]~~ eine Konstante sein muss; sie ist also schon in C mit einbegriffen. Nun muss aber die Geschwindigkeit u_1 gemäss Voraussetzung (2) von x unabhängig sein; hierdurch bestimmt sich die Function $F(x) = \frac{i\sigma}{4\pi\eta} x$ und es bleibt:

$$u_1 = \frac{i\sigma}{4\pi\eta} \varphi + C$$

Bezeichnen wir mit φ_a wie früher den Wert des Potentials an der Wandoberfläche, so bestimmt sich die Konstante C aus der Bedingung, dass die Flüssigkeit an der Wand unbeweglich haftet: $C = -\frac{i\sigma}{4\pi\eta} \varphi_a$

Somit erhalten wir mit Rücksicht auf das in Voraussetzung (3) Gesagte die allgemeine für Kapillarröhren giltige Formel:

$$(9) \ldots\ldots u = u_0 + \frac{i\sigma}{4\pi\eta} (\varphi_i - \varphi_a)$$

Bei Berücksichtigung der Gleitung ergibt sich nach Helmholtz in analoger Weise:

$$(10) \ldots\ldots u = u_0 + \frac{i\sigma}{4\pi\eta} \left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)$$

Diese Formeln in Verein mit den bekannten Formeln für die Bewegung u_0 einer zähen Flüssigkeit in Kapillarröhren stellen die Helmholtz'sche Theorie der

Elektrosmose dar.

§ 11). [Berücksichtigung der Dielektricitätsconstante] Bevor wir jedoch mit Helmholtz zur Vergleichung derselben mit dem Beobachtungsmaterial übergehen, bemerken wir vor Allem, dass in dieser Ableitung, wie auch in fast allen späteren hierauf gestützten Arbeiten, ein Versehen zu corrigiren ist, welches erst von Pellat[1] bemerkt worden ist und welches, wie wir sehen werden, erhebliche Folgen nach sich gezogen hat. Hat nämlich die Flüssigkeit eine von Eins verschiedene Dielektricitätskonstante K, so nimmt bekanntlich die Poisson'sche Gleichung (6) die Form an:

$$K\Delta^2 U = -4\pi\varepsilon$$

Allerdings könnte es zweifelhaft erscheinen ob K in den Grenzschichten noch als konstant und gleich dem im Inneren giltigen Wert angesehen werden darf; aber wenn man mit Helmholtz den Zähigkeitskoeffizienten η als konstant ansieht, muss man dies wohl auch für K gelten lassen. Die Rechnung bleibt sonst unverändert, nur erhält man schliesslich an Stelle von (9) die Schlussformel:

$$(13)\ldots\ldots u = u_0 + \frac{i\sigma K}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a)$$

Im Folgenden werden wir sämmtliche Formeln schon in dieser berichtigten Gestalt, mit Einführung des Factors K gebrauchen.

§ 12). [Anwendung auf Elektrosmose]. Aus dieser Formel folgen die Erscheinungen des elektrosmotischen Flüssigkeitstransportes, wenn der hydrostatische Überdruck P gleich Null gesetzt wird. ~~Da u₀ dann im ganzen Querschnitt~~ Da in diesem Falle u₀ verschwindet, folgt für die gesammte pro Zeiteinheit übergehende Flüssigkeitsmenge:

$$(14)\ldots M_1 = \frac{J\sigma}{\eta}\,\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi} = \frac{ER^2}{\eta L}\,\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}$$

~~wo J den Gesammtstrom~~, wo E die Potentialdifferenz an den Enden der Röhre, R den Radius derselben bezeichnet.

Somit ist die in Kapillaren von gegebener Substanz übergeführte ~~Flüssigkeits~~Menge einer gewissen Flüssigkeit der Gesammt-Stromintensität J proportional, ohne Rücksicht auf ~~Querschnitt~~ Weite und Länge der Röhre. Helmholtz zieht die Wiedemann'schen Messungen an Tondiaphragmen als Bestätigung dieses Satzes heran, und berechnet hieraus die Werte $(\varphi_i - \varphi_a)$, doch liegen hier die Versuchsbedingungen wohl etwas anders, wie wir in § 16 noch näher ausführen werden.

1) Siehe J. Perrin, Journ. chim. phys. 2, 607, 1904.

§ 13) [Anwendung auf Quinckes Entführungsversuche]. Die Formel (14) lässt sich nach Helmholtz auf die Versuche Quincke's über Entführung von Flüssigkeiten durch Entladung von Leydener Flaschen anwenden. Integriert man sie nämlich nach der Zeit so erhält man (unter Annahme, dass die Rückströmung während der Entladungsdauer sich nicht bemerkbar macht) das durch eine gegebene Elektrizitätsmenge

$e = \int I\,dt$ übergeführte Flüssigkeitsvolumen:

$$(15)\ldots \int M\,dt = \frac{e\sigma}{\eta}\,\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}$$

Bei den Versuchen Quincke's waren aber die Elektroden nicht an den Enden der Überführungsröhre befestigt, so dass die elektrische Kraft nur auf einem Teile der Länge wirksam war. Bezeichnet man mit W_{23} den Zähigkeits-Widerstand zwischen den Elektroden (d. h. dass der hydrostatische Überdruck P ein Volum $M = \frac{P}{W}$ überführt) mit W_{14} den Widerstand der ganzen Überführungs- und Steigröhre, so gilt in diesem Falle offenbar:

$$(16)\ldots \int M\,dt = \frac{W_{23}}{W_{14}}\,\frac{e\sigma\,K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\eta}$$

In der Tat fand Quincke Proportionalität der Verschiebung mit der Ladung e, mit der Länge des Stückes zwischen den Elektroden, Abnahme derselben mit Vermehrung der Leitfähigkeit. Die Versuche mit Röhren von verschiedener Weite geben dagegen qualitative, aber nicht quantitative Übereinstimmung mit dieser Formel welche (bei constantem W_{14} aber veränderlichem W_{23}) umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz des Radius erfordern würde. Dies kann von Ungleichartigkeit der inneren Oberfläche herrühren, vielleicht aber auch von einem anderen Umstand, dessen nähere Untersuchung noch der Mühe wert wäre.

Die obige Ableitung gilt nämlich nur in dem Falle, dass der Stromdurchgang so langsam erfolgt, dass man den Zustand als stationär betrachten kann. Geht die Entladung so rasch vor sich, dass die inneren Teile der Flüssigkeit nicht der Bewegung der Wandschichten folgen können, so wird die Überführung offenbar geringer werden, und dieser Umstand muss sich in weiteren Röhren eher bemerklich machen als in engen. Tatsächlich gelten die erwähnten Gesetzmässigkeiten nur ~~falls~~ wenn Quincke die Entladung durch eine eingeschaltete Wassersäule hinreichend verzögerte.

§ 16) [Anwendung auf Quincke's Steighöhen-Versuche] Wird die Flüssigkeitsströmung durch einen entgegenwirkenden hydrostatischen Druck P compensirt, welcher für sich allein nach Poiseuille's Gesetz ein Volum $M_0 = \frac{P}{L} \frac{R^4 \pi}{8 \eta}$ überführen würde, so bestimmt sich derselbe aus der Bedingung $M_0 + M = 0$, also folgt der Wert des elektroosmotischen Druckes:

$$(17) \ldots \quad P = \frac{2 E K (\varphi_i - \varphi_a)}{R^2 \pi}$$

Auch berechnen wir leicht, dass in diesem Fall die resultirende Strömung von der Röhrenwand bis zur Entfernung $\frac{R}{\sqrt{2}}$ (von der Röhrenaxe) im normalen Sinne (in Wasser gegen die Kathode zu) im inneren Teile dagegen umgekehrt gerichtet ist.

Eine Bestätigung der obigen Formeln ergeben Quincke's in § 5 erwähnte, an Wasser in Kapillaren verschiedener Weite angestellte Messungen (Formel (3)), denen zufolge der Druck P dem Querschnitt umgekehrt proportional ist. Aus den Zahlenwerten jener Versuche folgt unter Annahme $K = 81$ für den Potentialsprung Wasser-Glas:
$\varphi_i - \varphi_a = 0{\cdot}052$ Volt.[1]

Im weiteren Verlaufe vergleicht Helmholtz seine Theorie auch mit jenen Versuchen von Quincke, in welchen durch Einlegen eines cylindrischen Glasfadens in die fast horizontal gestellte Röhre ein asymmetrisch ringförmiger Querschnitt hergestellt war. Er berechnet die Lösung der Differentialgleichung $\Delta^2 u_0$, welche den derart modificirten Randbedingungen entspricht, und findet schliesslich für kleine Werte der Differenz $R - \rho$ (wo ρ den Radius der eingelegten Röhre bedeutet), im Falle dass der Glasfaden an der Röhre anliegt[2]:

$$(18) \ldots \quad P = \frac{6 E K (\varphi_i - \varphi_a)}{5 \pi (R - \rho)^2}$$

während im Falle coaxialer Lage sich ein $\frac{5}{2}$ mal so grosser Wert ergeben würde. Er berechnet nun die Steighöhe Δh_1 aus den von Quincke bei leerer Röhre angegebenen Steighöhen Δh_0 und den Werten R, ρ und vergleicht diese Resultate mit den beobachteten Werten von Δh_1:

$2R$	2ρ	Δh_0	Δh_1 beob.	Δh_1 ber.
0·799	0·391	15	23·7	30·1
0·897	0·341	5·85	10·0	10·2
0·897	0·651	5·49	57·4	44·7
0·897	0·727	5·52	70·4	92·8

1) Während Helmholtz infolge Übersehens des Factors K den Wert 3·9346 Daniell erhält.

2) Der Factor $(\varphi_i - \varphi_a)$ ist bei Helmholtz aus Versehen weggefallen.

Die Übereinstimmung ist für den zweiten Versuch sehr gut, aber für kleinere $(R-\rho)$ ~~ziemlich~~ recht mangelhaft. Angesichts des grossen Einflusses kleiner Ausbiegungen des Fadens und Ungleichförmigkeiten des Querschnittes ist bei diesen ziemlich ~~[illegible]~~ rohen Versuchen wohl auch keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

§15) [Anwendung auf Strömungsströme] Eine weitere quantitative Vergleichung seiner Theorie führte Helmholtz hinsichtlich der Strömungsströme aus. Diese stellen, wie früher erwähnt, gleichsam einen Convectionsstrom dar, indem die bewegte Flüssigkeit auch die der Wand benachbarten, geladenen Schichten teilweise mitführt.

Da die Flüssigkeit an der Wand haftet, so ist die Geschwindigkeit in der Entfernung N von derselben: $\frac{\partial u}{\partial N} N$, und die pro Zeiteinheit durch den ganzen Querschnitt der Röhre (hin)durchgeführte Ladung wird:

$$(19) \ldots\; J = \iint \varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} N \, dN \, ds$$

Für die Elektricitätsdichte ε gibt die Poisson'sche Gleichung angenähert:

$$\varepsilon = -\frac{K}{4\pi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2},$$

somit erhält man durch partielle Integration über den Bereich der geladenen Doppelschichte bis zu den Punkte i, wo das Potential constant wird:

$$\int \varepsilon N \, dN = \frac{K}{4\pi} (\varphi_i - \varphi_a)$$

Andererseits ist $\eta \int \frac{\partial u}{\partial N} ds$ gleich der gesammten auf den Querschnitt wirkenden Reibungskraft, welche dem Produkt aus dem hydrostatischen Druckgefälle $\frac{P}{L}$ und dem Querschnitt Q gleich sein muss. Somit resultiert für die ~~Stärke~~ Intensität des Convectionsstromes:

$$(20) \ldots\; J = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{PQ}{\eta L}$$

was im Falle kreisförmiger Röhren laut dem Poiseuille'schen Gesetze auch in der Form:

$$(21) \quad J = 2K(\varphi_i - \varphi_a) u$$

geschrieben werden kann, wenn man die mittlere Strömungsgeschwindigkeit mit u bezeichnet. Wird der Strömungsstrom J durch eine entgegengeschaltete Potentialdifferenz E compensiert, so muss dieselbe offenbar betragen:

$$(22) \ldots\; E = \frac{JL\sigma}{Q} = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{P\sigma}{\eta}$$

Also sollte die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem angewendeten hydrostatischen Überdruck proportional sein, ohne von Länge und Weite der Kapillare abzuhängen. Die in § 8 besprochenen Versuche von Haga und Clark haben dieses theoretische Resultat nur zum Teile bestätigt, indem die Unabhängigkeit von der Röhrenweite nicht klar hervortrat. Bei den Messungen Clarks war eine Abnahme der Potentialdifferenzen mit Vergrösserung des Querschnittes unverkennbar. Dies führt jedoch Helmholtz sehr richtig darauf zurück, dass wie aus den von Clark angegebenen Durchflussmengen hervorgeht, bei den weiteren Röhren das Poiseuille'sche Gesetz auch nicht annähernd erfüllt war. In denselben hatte also die Flüssigkeitsbewegung einen turbulenten Charakter, während die Berechnung von Helmholtz nur auf langsame, lamellare Strömung anwendbar ist.

Auch die Versuche Edlund's konnte Helmholtz aus demselben Grunde nur teilweise zur Verification der Formel (21) verwenden.

II. Verallgemeinerung der Helmholtz'schen Theorie für Gefässe beliebiger Gestalt. Theorie der Kataphorese.

Göpel

§ 16). [Verallgemeinerung der Theorie durch Smoluchowski]. Helmholtz hat auch die Versuche Wiedemann's und Quincke's an Diaphragmen zur Bestätigung seiner Formeln herangezogen, indem er jene Diaphragmen als Systeme von Kapillarröhren auffasste. Davon kann aber wohl keine Rede sein, dass die Poren eines Tongefässes tatsächlich geradlinige Kapillaren von constantem Querschnitt seien, und noch weniger kann dies von den unregelmässigen Hohlräumen der aus losen Körnern zusammengesetzten Diaphragmen Quincke's gelten. Hier bedarf also die Helmholtz'sche Theorie einer Ergänzung, resp. Verallgemeinerung, welche von Smoluchowski [1] gegeben worden ist.

Die Berechnung von Smoluchowski bezieht sich auf ein Gefäss aus isolierendem Material von ganz beliebiger Gestalt. Die Grundannahmen (1) und (2) der Helmholtz'schen Theorie werden unverändert übernommen und Annahme (3) wird dahin verallgemeinert, dass die Flüssigkeitsbewegung eine „langsame" Strömung sein soll, das heisst, dass in den hydrodynamischen Gleichungen die von der kinetischen Energie

[1] M. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, 182.

herrührenden Glieder $\rho u \frac{\partial u}{\partial x}$ u.s.w. gegenüber dem Einfluss der Zähigkeit, welchen die Glieder $\eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ u.s.w. repräsentiren, zu vernachlässigen ist. Diese Voraussetzung bedingt (infolge der linearen Form der Gleichungen) Proportionalität der Strömungsgeschwindigkeit mit dem hydrostatischen Überdruck, was das experimentell controllerbare, charakteristische Merkmal der „langsamen" Strömung zäher Flüssigkeiten bildet.

Ohne auf die Einzelheiten der mathematischen Analyse einzugehen, seien nur die Schlussresultate verzeichnet. Für den Fall der Elektrosmose folgt, dass die Strömungslinien der Flüssigkeit mit den elektrischen Stromlinien ~~u~~ identisch sein müssen (mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Elektroden), so zwar dass die Geschwindigkeit in jedem Punkte gleich wird der daselbst herrschenden elektrischen Stromstärke, multiplicirt mit dem Factor $\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)\,\sigma}{4\pi\eta}$.

Somit wird das im Ganzen durch den Strom fortgeführte Flüssigkeitsvolumen, genau so wie im Falle ~~kreisförm~~ cylindrischer Kapillarröhren, betragen:

$$(23)\ldots\ M = \frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}\,\frac{I\sigma}{\eta}$$

Für den elektrosmotischen Druck ergibt sich die allgemeine Formel:

$$(24)\ldots\ P = \frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}\,\frac{I\sigma W}{\eta}$$

Hierin bedeutet W den hydrodynamischen Zähigkeitswiderstand des Gefässes, das ist die durch die ~~Beziehung~~ Relation $P = WM$ definierte Grösse. Als Specialfall folgt hieraus für cylindrische Röhren mit $W = \frac{8\eta l}{R^4\pi}$ tatsächlich die Helmholtz'sche Formel (17).

Für die elektromotorische Kraft der Strömungsströme erhält man den Wert:

$$(25)\ldots\ E = \frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}\,\frac{P\sigma}{\eta}$$

welcher mit der zweiten Form von (22) identisch ist.

Wie man sieht, ermöglichen diese Formeln eine einfache und ganz strenge Berechnung von $(\varphi_i-\varphi_a)$ auch aus Versuchen an Diaphragmen, ohne dass man die Grösse der Poren derselben zu kennen braucht, falls nur die Grössen W u.s.w. experimentell bestimmt sind.

§17). [Vergleich mit Beobachtungsresultaten]. Mit diesen allgemeinen Formeln können wir nun die auf Diaphragmen bezüglichen Resultate vergleichen. Wiedemann's Satz (§2), demzufolge das Verhältnis M/I von der Oberfläche und Dicke der Tonplatte unabhängig ist,

wird durch Formel (23) dargestellt. Ebenso stimmt die empirische Formel [(1) § 3] mit (24) da ja der Widerstand W der Tonplatte proportional ist mit dem Verhältnis der Dicke zur Oberfläche. Jene Formel scheint auch eine Bestätigung der Abhängigkeit vom Leitungswiderstand σ zu geben, indem für Lösungen verschiedener Konzentration $(\varphi_i - \varphi_a)$ konstant bleiben würde, doch widersprechen dem die genauen Zahlenwerte der Versuche, sowie die ausführlichen Untersuchungen Freund's. Man muss also schliessen, dass die Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ von der Natur und Konzentration der Lösung abhängt, was ja von vorneherein durchaus wahrscheinlich ist, und heute durch später zu besprechende Versuche (Abschnitt C) als unzweifelhaft erwiesen betrachtet werden ~~muss~~ muss.

Auch was die Strömungsströme anbelangt, wird die Theorie durch die Quincke'schen Diaphragmenversuche (§ 7) bestätigt, insofern als dieselben Proportionalität von E und P, unabhängig von Grösse und Dicke der Diaphragmen, ergeben haben. Leider sind jedoch jene Messungen nicht zur quantitativen Berechnung von $(\varphi_i - \varphi_a)$ verwendbar, da der Leitungswiderstand σ der angewendeten Flüssigkeiten nicht bestimmt wurde.

§ 18) [Theorie der Kataphorese suspendierter Teilchen] Die Verallgemeinerung der Helmholtz'schen Theorie auf Gefässwände beliebiger Gestalt bot Smoluchowski auch das Mittel, die Kataphorese kleiner Teilchen quantitativ zu berechnen. Stellen wir uns eine Kugel aus isolierendem Material in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit vor, welche in der Richtung der X Axe von einem elektrischen Strom (mit der Stromdichte i) durchflossen wird.

Die elektrischen Stromlinien verlaufen an der Kugel-Oberfläche in tangentialer Richtung und setzen, falls die Kugel unbeweglich ist, die angrenzenden geladenen Flüssigkeitsschichten in Bewegung; diese ziehen die übrige Flüssigkeit nach sich, so zwar dass dieselbe dem vorher abgeleiteten Satze gemäss in grösserer Entfernung von der Kugel eine gleichförmige Geschwindigkeit $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)\sigma i}{4\pi\eta}$ annimmt.

Ist dagegen die Flüssigkeit unbeweglich, aber die Kugel verschiebbar, so muss sie sich offenbar mit derselben Geschwindigkeit dem Strom entgegen bewegen, und ganz dieselbe Rechnung bleibt auch für einen Körper von ganz beliebiger Gestalt gültig.

Im Potentialgefälle Eins [] werden also derartige Körper ganz unabhängig von ihrer Grösse und Gestalt, mit einer "kataphoretischen" Geschwindigkeit

$$(26) \ldots\ldots V = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\eta}$$

in der Richtung gegen die Anode zu wandern. Es gilt hierin das absolute elektrostatische Mass, drückt man also $\varphi_i - \varphi_a$ in Volt aus und bezieht das Potentialgefälle auf $\frac{\text{Volt}}{\text{cm.}}$ als Einheit, so ist noch der Factor $\left(\frac{1}{300}\right)^2$ einzuführen. Handelt es sich z.B. um Glaspartikeln in Wasser, so kann man nach Quincke's Versuchen für $(\varphi_i - \varphi_a)$ den Wert 0·05 Volt annehmen und erhält so $V = 0{\cdot}00034\ \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$

§ 19). [Vergleich mit Beobachtungen von Quincke, Burton, R. Ellis u. A.] Quincke beobachtete tatsächlich, dass die Geschwindigkeit von Lycopodiumteilchen der Stromintensität proportional war, und man kann aus seinen [Siehe § 6] den Wert $V = 0{\cdot}00035$ errechnen, doch lässt sich eine eingehende Vergleichung mit der Formel (26) nicht ausführen, da hierin die unbekannte Grösse $(\varphi_i - \varphi_a)$ für Lycopodium-Wasser eingeht, und ausserdem da Quincke in seinen Messungen den Einfluss der elektroosmotischen Flüssigkeitsströmungen nicht eliminierte.

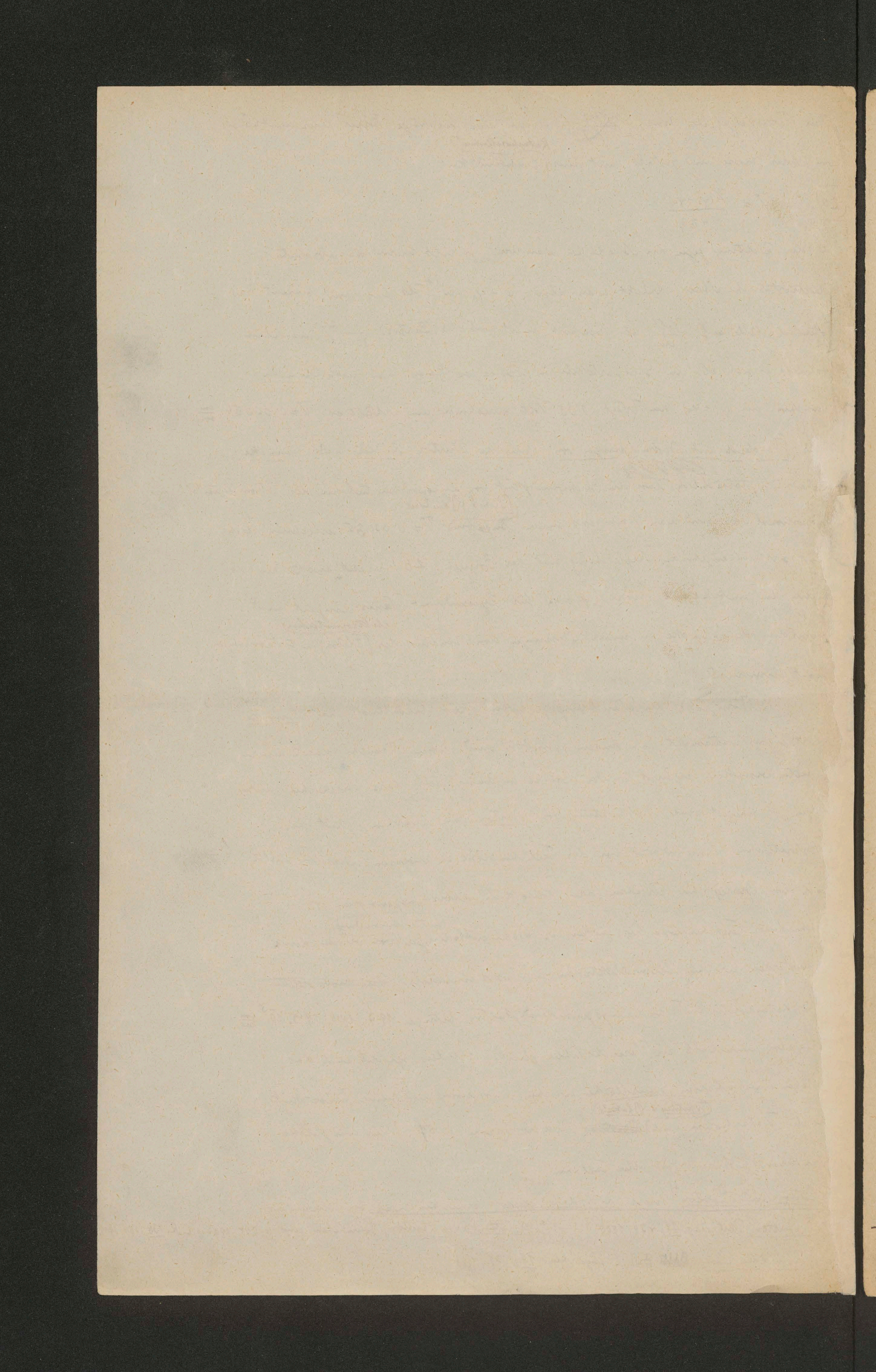
Ob die Korngrösse die Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst, hat Quincke nicht eigens untersucht. In diesem Punkte sind dessen Versuche durch neuere Arbeiten wesentlich ergänzt worden, welche an dieser Stelle kurz besprochen werden mögen. So scheint eine Beobachtung von Burton[1] die Unabhängigkeit der kataphoretischen Geschwindigkeit von der Teilchengrösse zu erweisen. Derselbe stellte nach dem Bredig'schen Verfahren drei kolloidale Silber-Suspensionen von verschiedener Teilchengrösse her, indem er Bogenentladungen unter Anwendung von verschiedener Stromstärken zwischen Silberelektroden in Wasser einleitete. Die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten betrugen 19·7, 19·6, 19·3. $10^5\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, waren also innerhalb der Versuchsfehler gleich. Überdies spricht auch das Bestehen einer scharfen Grenzfläche zwischen Suspension und reiner Flüssigkeit bei der Kataphorese nach Whitney u. Blake's Methode (Siehe § 57) für eine gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aller Teilchen.

Cotton und Mouton[2], sowie Ridsdale Ellis[3]) bemerken zwar bei Anwendung

---

1) E. F. Burton, Phil. Mag. 11, 439, 1906. — 2) A. Cotton u. H. Mouton, Journ. chim. phys. 4, 365, 1906 & C. R. 138, 1584, 1904.

3) Ridsdale Ellis, Z. S. f. phys. Chem. 78, 321, 1911.



mikroskopischer Beobachtungsmethoden, dass die Geschwindigkeit von der Teilchengrösse abhängt, doch scheint sich alles nur auf die in der Nähe der Wand befindlichen Teilchen zu beziehen. Eine solche Erscheinung ist auch nach der Theorie vorauszusehen, denn das homogene Potentialgefälle wird infolge Anwesenheit eines nicht leitenden Teilchens in der Nähe der Wand modifiziert. Also wird auch die kataphoretische Geschwindigkeit von Teilchen, die sich nahe der Wand befinden, eine andere sein als im Inneren der Flüssigkeit, und zwar muss dieser Unterschied von dem Verhältnis der Teilchengrösse zur Entfernung von der Wand abhängen. Eine genauere quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse ist noch ausständig.

§ 20). [Correction infolge Strömung des umgebenden Mediums]. Überdies übt die Wand noch einen anderen störenden Einfluss aus, den wir schon anlässlich der Quincke'schen Versuche erwähnten. Die derselben anliegende Doppelschichte muss nämlich eine tangentiale Bewegung der äusseren Flüssigkeitsschichte hervorrufen, wie bei gewöhnlicher elektrischer Endosmose, welche im Falle eines geschlossenen Gefässes mit einem Rückströmen der Flüssigkeit im Inneren verbunden sein muss; und diese Strömungen müssen sich über die Eigenbewegung der Teilchen superponiren.[1]

Eingehendere quantitative Untersuchungen hierüber hat Redsdale Ellis (loc. cit.) angestellt. Dieser Autor hat die Geschwindigkeiten V' von Tröpfchen einer Ölemulsion in verschiedenen Tiefen x innerhalb der 0·6 mm. dicken Flüssigkeitsschichte zwischen Objectträger und Deckglas gemessen und hat dabei folgende Werte gefunden:

x	0	0·013	0·027	0·040	0·053	0·062	0·133	0·173	0·213	0·267	0·333	mm.
V'	−0·95	−0·66	0·00	+0·55	+0·72	+1·39	+3·00	+4·00	+5·00	+5·40	+5·50	10^{-4} cm/sec.

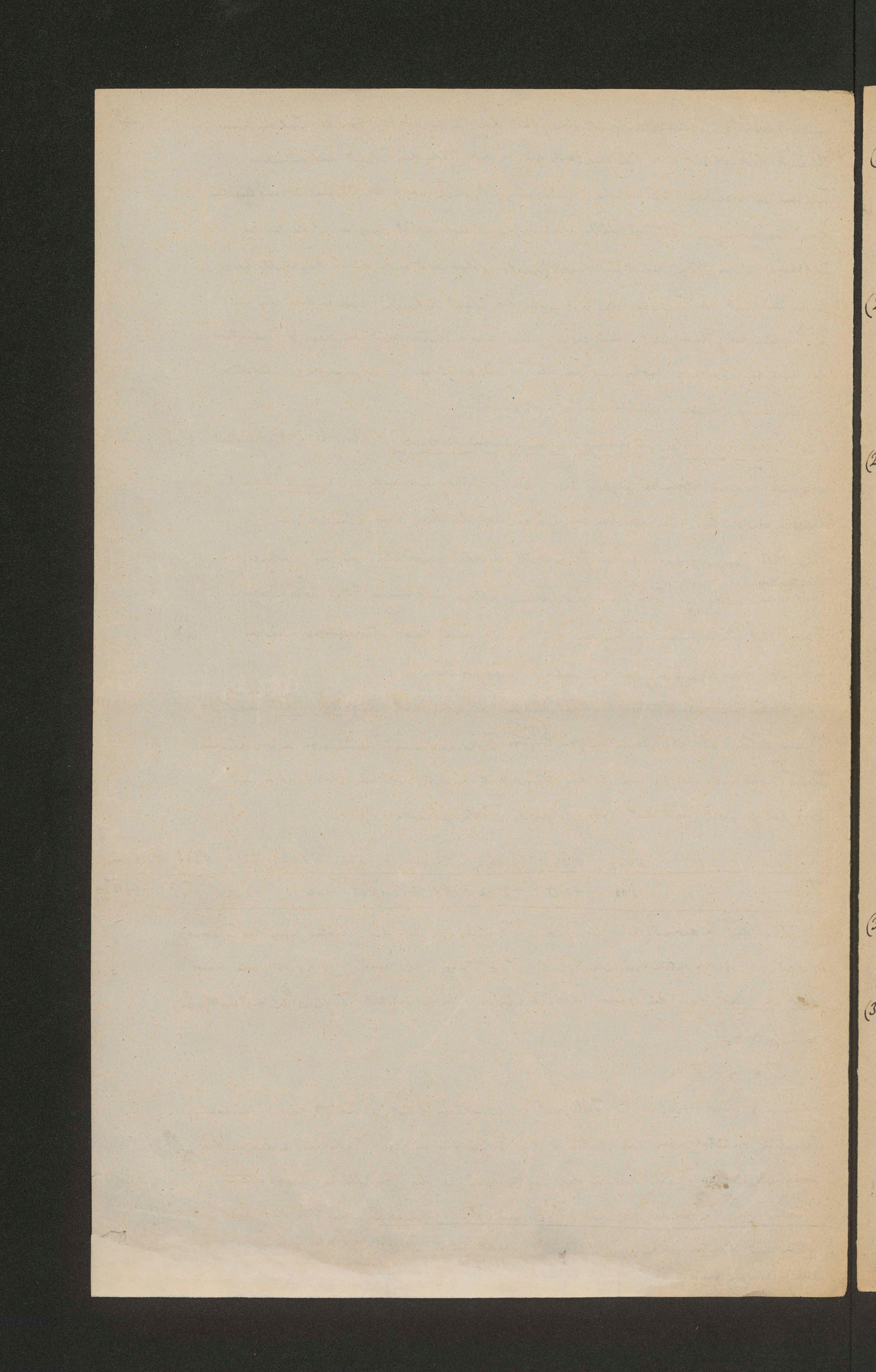
Ist v die Geschwindigkeit des Wassers, V jene der Teilchen relativ gegen das Wasser, so wird die beobachtete Geschwindigkeit $V' = V + v$; da nun $\int v\, dx = 0$ sein muss, folgert R. Ellis, dass die wahre kataphoretische Geschwindigkeit V gleich ist der mittleren Geschwindigkeit

$$V = \frac{1}{x}\int V' dx$$

welche sich durch graphische Integration ermitteln lässt. Anstatt dieser mühsamen Operation benützt aber der Autor in der Folge ein anderes Verfahren, in dem er die Geschwindigkeiten V aus den in der Mitte und an der Oberfläche beobachteten Werten von V', welche wir mit $V'(\frac{1}{2})$ und $V'(0)$ bezeichnen, mittels der ein

---

1) Cotton und Mouton führen (loc. cit.) einige Beobachtungen an, welche sich mit der hier dargelegten Auffassung schwer vereinigen lassen. Weitere Aufklärung hierüber, wie auch über die angeblich nach Quincke bei stärkeren Strömen eintretende Umkehr der Bewegung ist wünschenswert.



empirischen Formel ableitet:

(27) ...... $V = 0{\cdot}361\, V'_{(0)} + 0{\cdot}639\, V'_{\left(\frac{1}{2}\right)}$

Es ist nun leicht, für diesen Fall (nach (13)) eine rationelle Formel abzuleiten, wenn man die Gesetze der Strömung zäher Flüssigkeiten zwischen parallelen Wänden heranzieht. Diesen zufolge wird die Geschwindigkeit v gegeben sein durch:

(28) ... $v = v_0 \left[1 - 6\left\{\frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d}\right)^2\right\}\right]$

wo v_0 die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche, d die Gesamtdicke der Flüssigkeitsschichte bedeutet. Hieraus folgt: $V'_{(0)} = V + v_0$; $V'_{\left(\frac{1}{2}\right)} = V - \frac{v_0}{2}$;

und für den gesuchten Wert V erhält man die Formel:

(29) .... $V = \frac{1}{3} V'_{(0)} + \frac{2}{3} V'_{\left(\frac{1}{2}\right)}$

welche im übrigen, entgegen der Ansicht von R. Ellis, unabhängig von der Dicke der Schichte und von der Zähigkeit der Flüssigkeit gelten soll. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit V' von x wäre durch eine Parabel dargestellt. Tatsächlich stimmen die Messungen von R. Ellis ziemlich nahe überein, so dass man dies wohl als eine schöne Bestätigung der Theorie der elektroosmotischen Erscheinungen ansehen kann.

Die Abweichung der Zahlenkoeffizienten der Formel (27) von (29) dürfte vielleicht auf die vorher erwähnte, die Grösse von $V'_{(0)}$ beeinflussende Fehlerquelle zurückzuführen sein. Daher wäre es wohl zweckmässiger, die Geschwindigkeit an der Oberfläche $V'_{(0)}$ (welche sich ohnehin nur durch Extrapolation genau bestimmen lässt) ganz von der Formel auszuschliessen und z.B. als Grundlage der Berechnung die Geschwindigkeiten in den Tiefen $\frac{d}{2}$ und $\frac{d}{6}$ zu benützen, wofür man erhält:

(30) .... $V = \frac{3}{4} V'_{\left(\frac{1}{6}\right)} + \frac{1}{4} V'_{\left(\frac{1}{2}\right)}$

Auch könnte man die Geschwindigkeit einfach in der Tiefe

(31) ... $x = d\left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}}\right)$

beobachten, wo v verschwindet und daher direkt $V = V'$ wird.

Erst diese Untersuchungen haben die Ableitung quantitativ genauer Resultate mittels der mikroskopischen Methode ermöglicht.

Für kreisförmige Röhren würde in analoger Weise folgen, dass die Geschwindigkeit V' in der Mitte gleich ist der Differenz $V' = V - v_0$, an der Röhrenoberfläche gleich der Summe $V' = V + v_0$. Auf weite Röhren, wie sie Whitney u. Blake, Burton u. A. bei ihren Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen (§ 57)

gebrauchten, sind diese Formeln wohl nicht anwendbar, da sie eine stationäre laminare Strömung voraussetzen.

Überraschend ist übrigens die Raschheit mit welcher sich die kataphoretische Bewegung einstellt; dieselbe wird durch eine Beobachtung von Cotton u. Mouton (loc. cit.) charakterisiert, welche durch Wechselströme hin und hergehende Bewegungen, durch ein elektrostatisches Drehfeld kreisförmige Bewegungen der Teilchen hervorbrachten.

§ 21). [Zusammenhang mit Wanderung der elektrolytischen Ionen]. Ein bemerkenswerter Umstand ist, wie Smoluchowski [loc. cit. p. 411] hervorhebt, die Übereinstimmung der Grössenordnung der kataphoretischen Geschwindigkeiten mit der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen (und zwar der langsamsten unter denselben). Im Bestreben einen inneren Zusammenhang beider Erscheinungen herzustellen haben sich manche Autoren (Dillitor, W.C. Lewis, R. Ellis[1]) verleiten lassen, die elektrische Kataphorese als eine zu der (Widerstands-) Bewegung elektrisch geladener Tröpfchen in Luft analoge Erscheinung anzusehen, und haben sogar versucht, die elektrischen Ladungen aus dem Stokes'schen Widerstandgesetz abzuleiten.

Demgegenüber sei auf die fundamentalen Unterschiede beider Erscheinungen hingewiesen: Die von Millikan[2] u.A. untersuchten Tröpfchen befinden sich in ionenfreier, isolierender Luft; sie werden dank ihrer statischen Ladung durch das äussere Feld bewegt, wobei die Luft als zähes reibendes Medium wirkt, in welchem das Stokes'sche Stromsystem[3]

$$(32)\begin{cases} u = c\left(1-\frac{3}{4}\frac{a}{r}-\frac{1}{4}\frac{a^3}{r^3}\right)-\frac{3}{4}\frac{cax^2}{r^3}\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right) \\ v = \qquad -\frac{3}{4}\frac{caxy}{r^3}\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right) \quad \text{u. s. w.} \end{cases}$$

(in Bezug auf die ruhend gedachte Kugel vom Radius a) entsteht.

Dagegen ist die Ladung der elektrischen Doppelschicht der von R. Ellis untersuchten, in Wasser suspendierten Öltröpfchen im Ganzen gleich Null. Sie bewegen sich dadurch, dass sie die umgebende Flüssigkeit infolge Verschiebung der äusseren Doppelschicht-Belegung activ in Bewegung setzen, so dass um die Kugel ein Stromsystem entsteht[3]:

$$(33)\begin{cases} u = c\left(1+\frac{a^3}{2r^3}-\frac{3a^3x^2}{2r^5}\right) \\ v = \qquad -\frac{3a^3xy}{2r^5} \quad \text{u. s. w.} \end{cases}$$

1) J. Dillitor, loc. cit. 859; W. C. Lewis, ZS. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 4, 211, 1909; R. Ellis, ZS. f. phys. Chem. 78, 321, 1911.

2) R.A. Millikan, Phys. ZS. 11, 1097, 1910 etc.

3) Vergl. z.B. Lamb, Lehrb. d. Hydrodynamik 1907 p. 683.

Die Anwendung des Stokes'schen Widerstandgesetzes hat da gar keinen Sinn. So stellt sich die Sache wenigstens, falls die Doppelschichttheorie der elektroosmotischen Erscheinungen richtig ist, woran zu zweifeln wir vorderhand keinen Grund haben.

Dagegen könnte man in etwas gewagter Weise umgekehrt die Wanderung der Ionen als einen Extremfall der Formel (26) auffassen. Denn die kataphoretische Geschwindigkeit ist vom Radius unabhängig; wenn man sich nun ein Anion als geladene Kugel vorstellt, so bildet deren Oberfläche die „äussere" Doppelschichtbelegung, während die innere Belegung durch die Endpunkte der von der Kugel ausgehenden Kraftlinien dargestellt wird. Handelt es sich um stark verdünnte Lösungen, so befinden sich jene Endpunkte, nämlich die Kationen, in einer im Vergleich zum Kugelradius erheblichen Entfernung; daher ist näherungsweise die Potentialdifferenz:

$K(\varphi_i - \varphi_a) = \frac{e}{a}$ (wo e die Ladung, a den Radius des Anions bedeutet).

Somit ergibt sich die Formel: $V = \frac{e}{4\pi a \eta}$

Andererseits würde die Extrapolation der auf Millikan's Öltröpfchen bezüglichen Stokes'schen Formel ein nur im Zahlenkoeffizienten verschiedenes Resultat ergeben: $V = \frac{e}{6\pi a \eta}$

Selbstverständlich sind beide Formeln auf den Fall von Ionen nicht strenge anwendbar, aber bekanntlich stimmt die Grössenordnung des so errechneten a annähernd mit dem Molekularradius, und obige Überlegung mag auch den scheinbaren Zusammenhang der kataphoretischen und elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten teilweise erklären. Weitere Aufklärung muss einer künftigen Theorie der Doppelschichten vorbehalten bleiben.

§ 22). [Theorie der kataphoretischen Ströme]. Bei dieser Gelegenheit möchte Referent auch einige Bemerkungen einschalten, welche das zur Kataphorese inverse Phänomen betreffen: nämlich die Erzeugung von elektrischen Strömen durch Bewegung fester Körper in einer Flüssigkeit.

Da auch in diesem Falle die elektromotorische Kraft durch relative Bewegung von Flüssigkeit und festen Körper hervorgerufen wird, sind hier die allgemeinen Gleichungen für Strömungsströme (25) in unveränderter Form massgebend:

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{\sigma (p_2 - p_1)}{\eta}$$

Handelt es sich z.B. um langsame Bewegung einer Kugel in einer unendlich ausgedehnten zähen Flüssigkeit, so ist der hydrostatische Überdruck in der Umgebung derselben:

(34) .... $p_2 - p_1 = \frac{3}{2}\eta V R \frac{\cos\varphi}{r^2}$

wo V die Geschwindigkeit der Kugel, R deren Radius, φ den Winkel zwischen dem Radiusvector r und der Bewegungsrichtung bedeutet.

Daher wird das Potential in der Umgebung der Kugel

$$\Phi = \frac{3K(\varphi_i-\varphi_a)}{8\pi} V R \sigma \frac{\cos\varphi}{r^2}$$

oder nach Einführung des Stokes'schen Fallgesetzes:

(35) .... $$\Phi = \frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi} \frac{R^3\sigma(\rho-\rho')g}{3\eta} \frac{\cos\varphi}{r^2}$$

Die entstehende elektromotorische Kraft würde somit mit wachsender Entfernung r von der Kugel rasch abnehmen.

Wesentlich anders steht aber die Sache, wenn die Kugel sich innerhalb einer Röhre bewegt, oder wenn es sich z.B. um eine aus zahlreichen derartigen Kugeln bestehende Suspension handelt. In letzterem Falle ist der wirksame Überdruck gleich dem Gewicht der Kugeln, deren Anzahl n pro Volumeinheit sein möge, also würde die pro Längeneinheit der Röhre entfallende Potentialdifferenz betragen:

(36) ... $$E = \frac{K(\varphi_i-\varphi_a)\sigma}{3\eta} R^3(\rho-\rho')gn$$

§ 23). [Versuche von Dorn, Billiter, Mäkelt]. Beobachtungen solcher kataphoretischer Ströme sind tatsächlich von Dorn[1] angestellt worden, welcher Glasperlen oder Sand in einer mit Wasser gefüllten Röhre durch Umlegen derselben niedersinken liess und dabei das Entstehen einer galvanometrisch messbaren Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden constatierte, welche in seitlichen Ansatzstücken nahe den Enden der Röhre eingeschmolzen waren. Das Galvanometer setzte sich mit dem Momente in Bewegung, wo die Teilchen ihre Fallbewegung begannen, und zeigte dabei einen von der oberen Elektrode ausgehenden Strom an; mit Aufhören der Fallbewegung kehrte es fast vollständig in seine Ruhelage zurück.

Dorn selbst erklärt dies ganz richtig als die zur Kataphorese inverse Erscheinung: „die Körperchen sind negativ, die unmittelbar angrenzende Wasserschicht positiv elektrisch; infolge der Bewegung bleiben positiv geladene Wasserteilchen

---

1) E. Dorn, Wied. Ann. 10, 70, 1880.

zurück, während die negative Elektrizität auf der vorangehenden Seite des Körperchens dem durchlaufenen Wasser positive Elektrizität entzieht und negative frei macht. Die freigewordenen Elektrizitäten vereinigen sich durch das Wasser und den Galvanometerdraht." Leider sind jedoch keine Zahlenangaben vorhanden, welche einen quantitativen Vergleich der Formeln (35) oder (36) ermöglichen würden.[1]

~~Was die geringe dauernd übrig bleibende Potentialdifferenz anbelangt, so dürfte diese vielleicht der Konzentrationsänderung der spurenweise vorhandenen Elektrolyten zwischen oberem und unterem Ende der Röhre zuzuschreiben sein, welche durch die Ströme hervorgerufen werden können.~~

Später sind analoge Versuche nur noch von Billitzer[2] und Mäkelt[3] angestellt worden, jedoch grösstenteils mit Benützung von leitenden Körpern wie Metallpulver, Metalldraht, Metallfolie (meistens Silber) zwischen Elektroden von gleichem Metall und zwar meist in Lösungen von Salzen des benützten Metalls. Dabei erhält man stärkere und länger dauernde Effekte und die Resultate unterscheiden sich, wenigstens bei Mäkelt, welcher die Stromzeitkurven graphisch angibt, darin dass erst im Momente des Auftreffens auf die untere Elektrode ein Stromstoss erfolgte, welcher dann rasch zu einem mehrere Minuten konstanten Wert absank, oder auch dass von ~~Anfang~~ jenem Momente an der Strom allmählig zu einem konstanten Wert asymptotisch anstieg.

Allerdings war auch die Versuchsanordnung etwas anders als wie bei Dorn, indem ~~Mäkelt~~ Mäkelt ein relativ kurzes und weites Rohr benützte, und die Teilchen bis auf die untere Elektrode fielen, was mehr den Bedingungen der Formel (35) entsprechen würde.

Inwiefern diese Versuche sich in die obige Theorie einordnen lassen, ist übrigens noch ganz ungewiss, da in der letzteren die Isolationsfähigkeit der Teilchen eine wesentliche ~~Bedin~~ Rolle spielt. Jedenfalls ist der ~~[illegible]~~ kataphoretische Strömungsstrom nur während des Fallens tätig, und können die nachher andauernden Stromreste wohl nur auf secundären Konzentrations- und Polarisations-Erscheinungen beruhen.

Siehe übrigens betreffs Einflusses der Elektroden § 35, betreffs Billitzer's Theorie § 31, 66, 68.

---

1) Im Falle der Glasperlen handelt es sich übrigens sicher um turbulente Bewegungen, welche ausserhalb der Giltigkeitsgrenzen jener Formeln stehen. Vgl. § 34. — 2) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11, 921, 937, 1903; Wien. Ber. (2a) 113, 861, 1904. — 3) E. Mäkelt, Dissert. Dresden 1909; H. Freundlich u. E. Mäkelt, Z.S. f. Elektroch. 15, 165, 1909.

III Lamb's Theorie.

§ 24). [Modification der Helmholtz'schen Theorie durch Lamb]. Ausser dieser auf ~~Helm~~ Helmholtz's Anschauungen aufgebauten Theorie gibt es noch eine etwas abweichende Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen, welche von Lamb[1] herrührt.

Lamb verwirft die Helmholtz'sche Annahme (1), dass die Bewegung der Flüssigkeit innerhalb des Bereiches der Doppelschichte den gewöhnlichen Gleichungen zäher Flüssigkeiten Genüge leiste, sowie die später eingeführte Annahme, dass die äusserste Schichte derselben an der festen Wand unbeweglich hafte.

Er betrachtet die Doppelschichte als einen Condensator, dessen Belegungen eine Distanz d besitzen, und dessen innere, der Flüssigkeit angehörende Belegung sich längs der anderen ~~...~~ gleitend verschieben könne, so zwar dass sie unter Einfluss einer tangentialen Kraft X eine Geschwindigkeit $\bar{u} = \frac{X}{\beta}$ annehme, wo β der Koeffizient der ~~...~~ gleitenden Reibung ist.

Da unter dieser Annahme die Kraft X gleich ist dem Produkt der Ladungsdichte des Condensators und des äusseren tangentialen Potentialgefälles $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$, so folgt:

$$(37) \ldots\; X = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}\,\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \beta \bar{u}$$

somit wird ~~sie~~ sich die innere Condensatorbelegung mit der Geschwindigkeit

$\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}\,\frac{J\sigma}{Q\beta}$ in der Richtung der X Axe bewegen, und die ganze Flüssigkeit im Kapillarrohr wird dieselbe Geschwindigkeit annehmen, falls kein hydrostatischer Druck entgegenwirkt, so dass das gesammte ~~...~~ elektrosmotisch überführte Volumen betragen wird:

$$(38) \ldots\ldots\; M = \frac{J\sigma}{\beta}\,\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$$

Wird der Koeffizient β ~~mit Lamb~~ gleich $\beta = \frac{\eta}{l}$ gesetzt, so sehen wir dass diese Formel mit der Helmholtz'schen (14) identisch wird, nur dass ~~K~~$(\varphi_i - \varphi_a)$ durch $\frac{l(\varphi_i - \varphi_a)}{d}$ ersetzt ist. Ebenso erhält man mittels ziemlich einfacher Überlegungen die übrigen Formeln (17)(22)(26), aber alle noch mit dem Factor $\frac{l}{d}$ ~~...~~ versehen.

§ 25) [Vergleich beider Theorien]

(Sämmtliche vorher erwähnten Versuche kann man somit natürlich in gleicher Weise auch als Bestätigung der Lamb'schen Theorie ansehen, und es lässt sich

[1] H. Lamb, Phil. Mag. 25, 52, 1888.

aus denselben kein direkter Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen den beiden Anschauungen gewinnen, so lange $(\varphi_i - \varphi_a)$ nicht auf andere Weise bestimmt wird.

Der Unterschied beruht im Grunde darauf, dass Helmholtz einen continuierlichen Übergang (des Bewegungs- und Ladungszustandes) annimmt, Lamb dagegen einen discontinuirlichen. Würde die Dicke der Doppelschicht kleiner sein als Moleküldimensionen, so wäre (wahrscheinlich) Lamb's Berechnungsmethode passender, ist sie dagegen erheblich grösser, so wird Helmholtz's Anschauung der Wahrheit näher kommen. Da wir aber bezüglich jener Grösse bisher auf sehr unsichere Vermutungen angewiesen sind, kann man von vornherein keine Entscheidung fällen.[1] Gewissen später näher zu entwickelnden Anschauungen Freundlich's u. A. zufolge würde allerdings die Helmholtz'schen Theorie besser entsprechen.

Übrigens hat Helmholtz, wie schon bemerkt wurde, selbst auch die Möglichkeit einer Gleitung ins Auge gefasst und hat für den elektrosmotischen Druck an Stelle von (15) die allgemeine Formel abgeleitet:

$$(39) \ldots\ P = \frac{2K\left(\varphi_i - \varphi_a + \xi \frac{\partial \varphi}{\partial N}\right) E}{\pi \, (R^2 + 4R\xi)}$$

Das Quincke's Versuche umgekehrte Proportionalität mit R^2 ergeben haben, sah er jedoch als Beweis dafür an, dass der Gleitungskoeffizient ξ gleich Null sei. Nun ist es ja allerdings möglich, dass die Grösse 4ξ gegenüber R verschwindet, und dass trotzdem das Glied $\xi \frac{\partial \varphi}{\partial N}$ im Zähler ausschlaggebend auftritt. Andererseits ist aber zu bemerken, dass bisher ein Gleiten von tropfbaren Flüssigkeiten längs fester Wände noch nie einwandfrei constatiert worden ist,[2] dass selbst für die kleinsten von Perrin untersuchten Kügelchen sich das Stokes'sche Widerstandsgesetz giltig erwiesen hat, und dass sogar die Anwendung auf elektrolytische Ionen ~~zu Werten führt~~ Resultate ergibt, die der Grössenordnung nach richtig sind.

Es sind also die auf Continuität beruhenden hydrodynamischen Gleichungen für Flüssigkeiten ~~[illegible] richtige Resultate~~ ungeändert anwendbar, selbst falls es sich um Bewegungen innerhalb von Gebieten handelt, die wenig grösser sind als Moleküldimensionen.

1) Siehe dagegen die neuesten Versuche von Stock § 37 (Nachtrag)

2) Die entgegengesetzten Resultate von Helmholtz und Piotrowski werden heute nicht anerkannt. Vergl. Brillouin, Leçons sur la viscosité Paris 1907; Arnold Phil. Mag. 22, 755, 1911.
Für Gase ist allerdings die Gleitung sicher nachgewiesen und quantitativ gemessen

Vergl. [illegible]

Da übrigens die Formeln der Helmholtzschen Theorie einfacher sind als die der Lamb'schen Theorie, (welche den vollständig unbestimmten Koeffizienten $\frac{\xi}{d}$ enthalten, erscheint es naturgemäss, sich an ~~diese~~ erstere zu halten, solange nicht ihre Unhaltbarkeit nachgewiesen ist. Auch ~~ist~~ kann die Tatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen sich fast constante (Potentialdifferenzen) $(\varphi_i - \varphi_a)$ ergeben, als ein für jene Formeln sprechender Wahrscheinlichkeitsgrund, angesehen werden (~~[illegible]~~ da~~ss~~ dieselben somit tatsächlich die Abhängigkeit von der Zähigkeit richtig darzustellen (scheinen). (Vergl. § 29).

IV. Weitere Prüfungen der theoretischen Formeln.

§ 26). [Versuche von Dorn]. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist eine Prüfung der Theorie im Bereiche der hier behandelten Erscheinungen nur insofern ausführbar, dass man für bestimmte Flüssigkeiten und Wandsubstanzen die Werte $K(\varphi_i - \varphi_a)$ [resp. $\frac{\xi(\varphi_i - \varphi_a)}{d}$ nach Lamb] aus Messungen berechnet, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt sind, und dieselben untereinander vergleicht. Insbesondere handelt es sich um den Vergleich der mittels der Methode der ~~[illegible]~~ Elektrosmose und ~~der~~ der Strömungsströme erhaltenen Resultate.

Da nun die früher erwähnten Versuche von Clark und Haga über Strömungsströme die Berechnung jener Grössen nicht ermöglichten und auch in Folge Abweichung vom Poiseuille'schen Gesetze Misstrauen erregten, stellte Dorn[1] weitere (elektrometrische) Messungen ~~über Strömungsströme an, die durch~~ der mittels Durchpressens von Wasser durch Glaskapillaren erzeugten elektromotorischen Kraft an, wobei auch die Leitfähigkeit und die übertretende Flüssigkeitsmenge bestimmt wurden. Nachstehend geben wir die aus den Versuchsergebnissen nach Formel (22) berechneten $\varphi_i - \varphi_a$ wieder, wobei auch Länge, Weite der Röhren, der angewendete Druck und der gemessene spez. Widerstand σ ~~Leitfähigkeit~~ angeführt seien:

L (mm)	2r (mm)	P	$\sigma . 10^8$	$(\varphi_i - \varphi_a) . 10^2$ Volt
501	0·46	887		5·33
300	0·26	849		5·29
"	"	885		5·57
501	0·46	980		5·56
"	"	999		5·43
"	"	1010		5·32
138	0·21	1004		5·19

P

Eine andere Versuchsreihe bezog sich auf galvanometrische Messung des Strömungsstromes und der durchfliessenden Wassermenge, woraus sich die Grösse $\varphi_i - \varphi_a$ nach Formel (21) berechnen lässt. Diese Messungen ergaben nur bei den engen Kapillaren, für welche das Poiseuille'sche Gesetz gültig war, (übereinstimmende) ~~annähernde~~ Werte:

~~[illegible]~~ $\varphi_i - \varphi_a = 7{\cdot}00,\ 6{\cdot}78,\ 6{\cdot}20,\ 5{\cdot}87 . 10^{-2}$ Volt

1) E. Dorn, Wied. Ann. 9, 513, 1880; 10, 46, 1880; Siehe auch: ibid. 5, 20, 1878; 8, 119, 1879; 12, 149, 1881.

Die erstere Versuchsreihe erweist deutlich die Einflusslosigkeit der Röhrenweite und Länge (für enge Kapillaren) und im Ganzen stimmt der Wert für $(\varphi_i - \varphi_a)$ tatsächlich mit dem von Quincke aus Steighöhenmessungen erhaltenen 0·052 Volt genügend überein.

§ 27). [Versuche von Saxén]. Noch zutreffender erscheint es an demselben Diaphragma beide Erscheinungen, die Elektroosmose wie auch den Strömungsstrom zu messen, wie dies Saxén[1] getan hat. Es folgt dafür aus den Gleichungen (23)(25) die Beziehung:

$$\frac{M}{J} = \frac{E}{P}$$

Es wurde also bei einer und derselben Tonplatte einerseits das durch den Strom J transportierte Flüssigkeitsvolumen M, andererseits die durch den hydrostatischen Druck P bedingte Potentialdifferenz E gemessen. Um dabei den Einfluss der Polarisation auszuschliessen, wurden Elektroden aus demselben Metall verwendet, dessen Salzlösung verwendet wurde.

So ergeben sich folgende Werte:

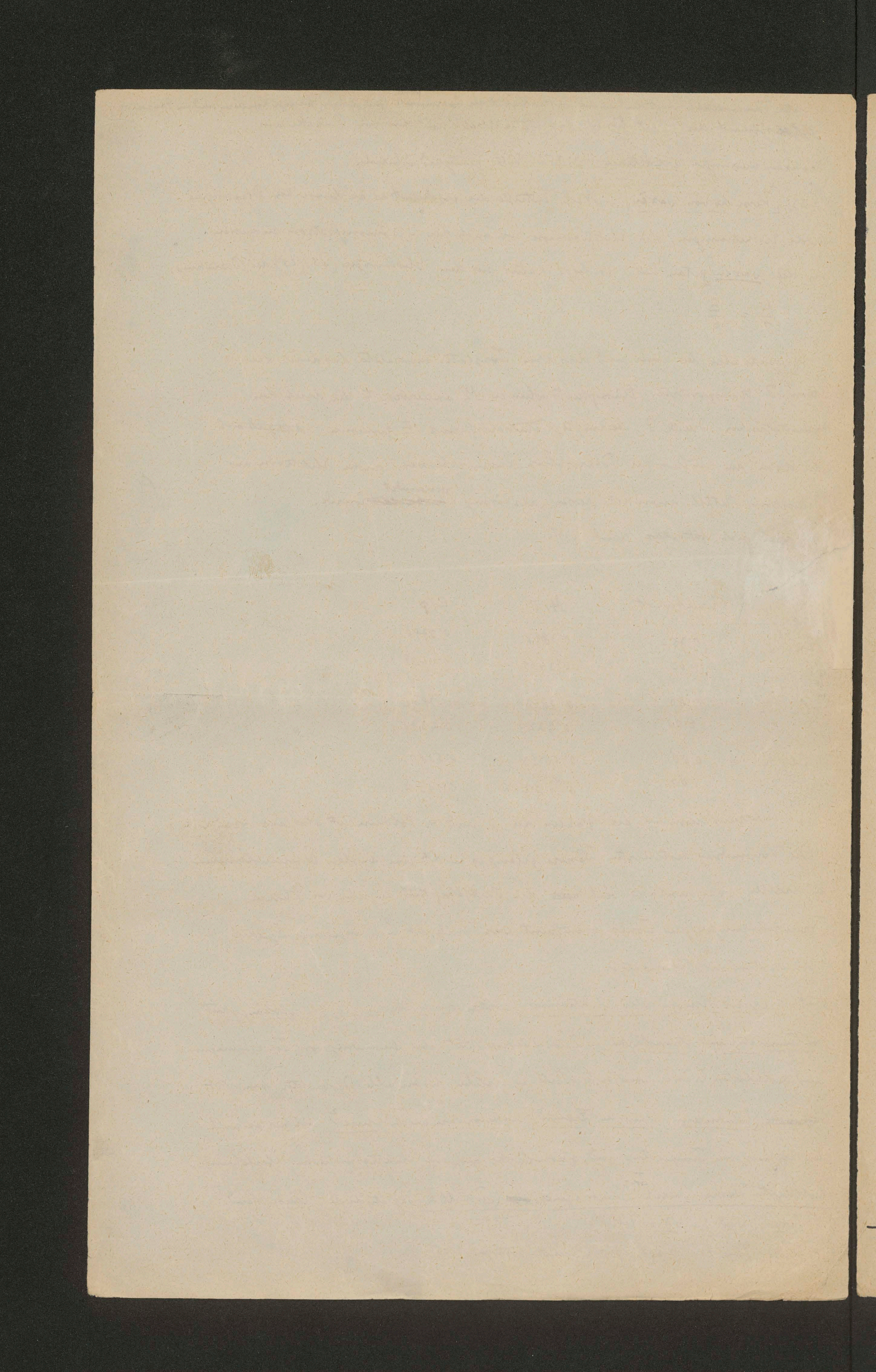
Salz	Prozentgehalt	M/J	E/p
$ZnSO_4$	0·75	0·3817	0·3790
	1·00	0·3461	0·3438
$CuSO_4$	1·00	0·3850	0·3852
	2·00	0·2329	0·2371
$CdSO_4$	0·50	0·5823	0·5880
	1·00	0·1157	0·1153

Die Übereinstimmung der Zahlen der 3. und 4. Colonne ist also ganz vorzüglich. Bei Verwendung destillierten Wassers gelang es nicht, eine analoge Übereinstimmung zu erzielen, wohl deshalb weil die Leitfähigkeit zu sehr von kleinen Verunreinigungen des Tones beeinflusst war, vielleicht auch wegen ungenügender Elimination der Polarisation.

§ 28). [Cruse's Versuche über Elektroosmose durch Tondiaphragmen, Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke]. Diese Schwierigkeit, bei Anwendung von Tondiaphragmen und destillierten Wasser constante Werte zu erzielen, haben alle Beobachter bemerkt (Wiedemann, Quincke, Freund), insbesondere auch Cruse[2], welcher speziell den Einfluss von Temperatur und Stromstärke auf die elektroosmotische Überführung destillierten Wassers durch Ton-Diaphragmen (Pukallmasse) studierte. Cruse fand,

1) U. Saxén, Wied. Ann. 47, 46, 1892.

2) A. Cruse, Phys. Z. S. 6, 201, 1905; Dissert. Göttingen 1905.



dass erst nach stundenlangem Stromdurchgang sich constante Werte der Elektrosmose einstellten, und dass diese Endwerte von der Temperatur des Wassers und der Stromstärke sehr stark abhingen. Diese Tatsache erweckte in ihm starke Zweifel an der Giltigkeit der Formel (23) und überhaupt an der Berechtigung der Helmholtz'schen Theorie. Seinen Messungen zufolge würde die sogen. Wiedemann'sche Constante, d.i. die pro Stromeinheit überführte Wassermenge M/J: mit zunehmender Temperatur θ bis zu einem Maximum (bei 35–40°) anwachsen und dann wieder abnehmen, wie dies die folgenden, einer Versuchsreihe entnommenen Werte der pro Sekunde mittels eines Stromes von 1 Amp. überführten Wassermengen (in cm³) illustrieren:

θ	9·45	24·16	30·97	36·0	40·21	49·86	65·81
M/J	6·24	9·26	9·95	10·27	9·54	6·17	4·45

2). dieselbe wäre nur für kleine Stromstärken wirklich constant, würde aber für grössere Stromdichten zu einem Maximum zunehmen, um dann bei weiterer Steigerung wieder rapid abnehmen. Letztere Erscheinung wäre in offenbarem Widerspruch mit der Theorie und Cruse meint, dass sie auf äusseren Reibung resp. Gleitung beruhe.

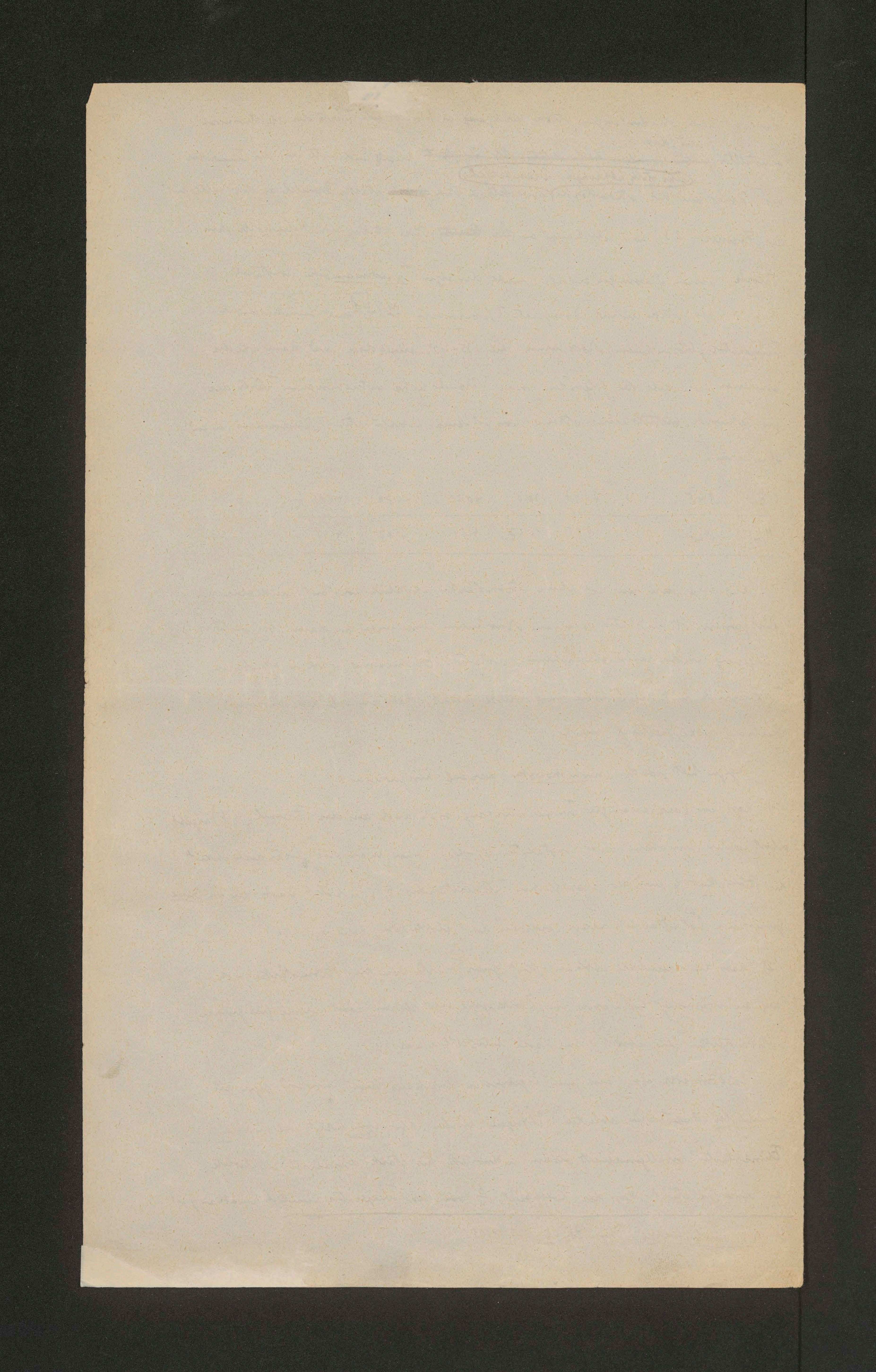
Dagegen hat jedoch Smoluchowski[1] darauf hingewiesen:

1. dass ein ganz analoger Temperaturgang sich auch aus der Formel (23) ergibt, selbst unter Annahme eines constanten $(\varphi_i - \varphi_a)$, wenn man die Veränderlichkeit der Zähigkeit η und des spezifischen Widerstandes σ (geschätzt nach den von Cruse gemessenen Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden) berücksichtigt.

2). dass die scheinbare Abhängigkeit jener Werte von der Stromstärke sich auf die Erwärmung des Wassers im Diaphragma zurückführen lässt, welche für grössere Stromstärken (bis über 1·6 Amp) sehr beträchtlich war.

Es lässt sich also aus jenen Ergebnissen durchaus kein Einwand gegen die Helmholtz'sche Theorie ableiten. Übrigens dürfen dieselben nicht auf andere Flüssigkeiten verallgemeinert werden, indem z.B. für stark dissoziierte Elektrolyte zu erwarten steht, dass der Koeffizient $\frac{\sigma}{\eta}$ von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

1) M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 6, 529, 1905.



§ 29). [Weitere Versuche über Temperatur-Einfluss (und dessen Zusammenhang mit) Änderung d. Zähigkeit] In Bezug auf den Einfluss der Temperatur sei auch eine Beobachtung von Perrin angeführt,[1] derzufolge die durch eine gegebene elektromotorische Kraft durch ein Schwefeldiaphragma überführten Wassermengen von 0° bis 32° sich genau umgekehrt verhielten wie die Zähigkeit des Wassers, welche in diesem Intervall auf die Hälfte herabsinkt. Auch hier würde sich also $K(\varphi_i - \varphi_a)$ als von der Temperatur ziemlich unabhängig ergeben. Die gleiche Bemerkung machen Cameron u. Öttinger[2] in der später noch zu besprechenden Arbeit betreffs der Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ für Glas — $\frac{1}{3000}$ norm. Lösung KCl, innerhalb Temperaturen 21° – 32°.

Die genauesten hieher gehörigen Messungen sind aber wohl jene von Burton,[3] welcher die kataphoretische Geschwindigkeit von Silberteilchen in Wasser bestimmte. Er fand bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte jener Geschwindigkeit:

θ	$V.10^5$	$\eta.10^{+4}$	$\eta V.10^7$
3·0°	15·1.	162	24·5
9·9	18·6	133	24·7
11·0	19·6	128	25·1
21·0	25·3	99·2	25·0
31·0	30·1	79·7	24·0
40·5	37·2	65·8	24·5

Aus der bemerkenswerten Konstanz der Werte des Produkts ηV folgt nach Formel (26) tatsächlich eine recht angenäherte Unveränderlichkeit der Potentialdifferenz der Doppelschichte.

[Nachtrag]
In diesem Zusammenhang seien auch Versuche von Öttinger[4] erwähnt, welche sich auf die Erzeugung von Strömungsströmen mittels Durchströmens von Zuckerlösungen durch Glaskapillaren beziehen. Als Beispiel diene die nachstehende Tabelle, welche folgende Angaben enthält: die ungefähre Konzentration der angewandten Zuckerlösung, die gemessene Zähigkeit η derselben, die beobachtete Potentialdifferenz E und den Quotienten derselben durch den angewendeten Druck P, multipliziert mit der Zähigkeit η:

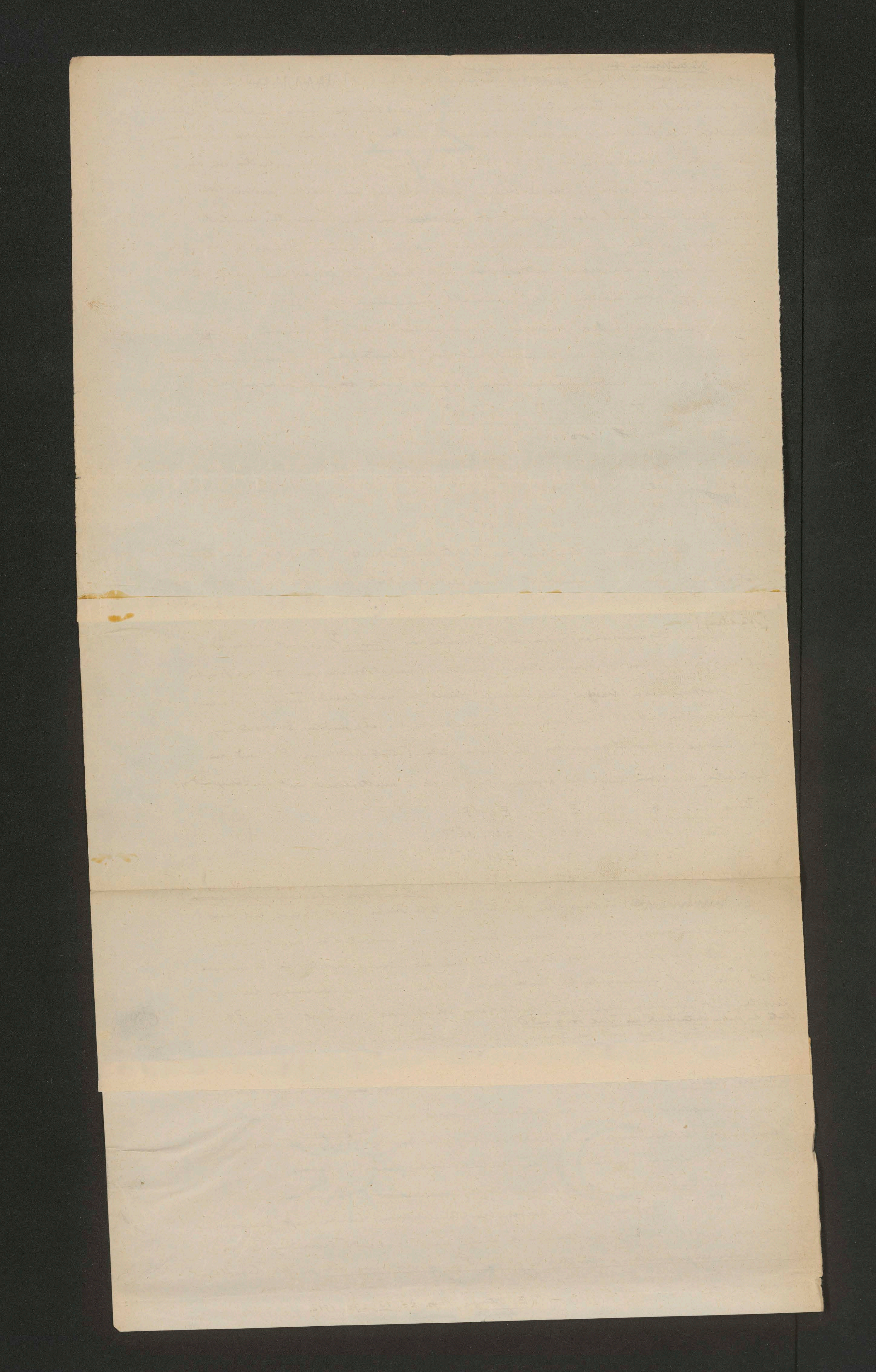
Konz.	η	E	$E\eta/P$
40 Proz.	8·17	0·903	$2·21.10^{-2}$
20	2·47	2·632	$2·01.10^{-2}$
10	1·64	4·384	$2·19.10^{-2}$

Die Constanz der Werte der letzten Reihe weist darauf hin, dass die Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ in diesem Falle von der Konzentration nicht merklich abhängt. Dies gilt jedoch nur für den Fall, dass die Lösungen sorgfältig von Kohlensäure befreit waren; sonst verursachten die durch letztere bewirkten Änderungen der Leitfähigkeit erhebliche Störungen. Auch dann blieb aber der Wert $E\eta/P\sigma$ merklich constant, was mit der Formel (22) in bestem Einklang steht.

§ 30). [Proportionalität der elektromot. Kraft mit d. hydrostatischen Druck, Cameron u. Öttinger, Riéty]. Als Bestätigung der theoretischen Formeln können überdies noch Messungen angeführt werden, welche anlässlich anderer, später noch ausführlich zu besprechender Untersuchungen ausgeführt wurden, aber nebenbei die Giltigkeit einiger der von Quincke und Dorn erhaltenen Ergebnisse in erweitertem Umfang erwiesen haben.

So haben Cameron und Öttinger die durch Strömen von Wasser durch eine Glaskapillare (0·65 mm Weite) hervorgebrachte elektromotorische Kraft gemessen, wobei sie sowohl den angewandten Druck auch (durch passende Verbindung der vier in die Röhre eingeschmolzenen Elektroden $\alpha, \beta, \gamma, \delta$) die wirksame Länge der Kapillaren

1) J. Perrin, Journ. chim. phys. 2, 618, 1904. — 2) Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.
3) E. F. Burton, Phil. Mag. 17, 587, 1909. — 4) E. Öttinger, Phys. ZS. 13, 270, 1912.



variirten. Die nachstehende Tabelle, in welcher A den Gesammtdruckunterschied (in mm. Quecksilber) an den Enden der Kapillare, P den davon auf das Stück zwischen den Elektroden entfallenden Teil, E die beobachtete elektromotorische Kraft (in Volts) bezeichnet, beweist tatsächlich Konstanz des Verhältnisses $\frac{E}{P}$, soweit dies bei den mannigfachen Fehlerquellen (Unregelmässigkeiten der Einschmelzstellen, Veränderung der Leitfähigkeit des Wassers) zu erwarten war:

A		P	E	$E/P \cdot 10^3$
249.5	αβ	57.4	0.398	6.94
249.8	βγ	89.8	0.571	6.36
249.1	αγ	146.7	0.971	6.62
249.6	βδ	152.6	0.959	6.27
248.3	αδ	208.7	1.351	6.47
380.9	αβ	87.6	0.593	6.76
381.6	γδ	96.1	0.490	5.10
380.7	βγ	136.8	0.815	5.96
381.3	αγ	224.5	1.400	6.23
382.0	βδ	233.4	1.307	5.60
382.2	αδ	321.3	1.914	5.96
575.0	αβ	132.2	0.833	6.30
567.7	βγ	204.6	1.197	5.87
594.4	αγ	350.0	2.100	6.00

Die Weite der Röhre war übrigens schon nahe der Grenze gelegen, wo das Poiseuille'sche Gesetz seine Giltigkeit verliert. Innerhalb noch weiterer Grenzen wird die Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit dem Druck in einer Versuchsreihe von Riéty[1] über Strömungsströme nachgewiesen, welche dieser Beobachter mittels Durchpressens einer 10% Lösung von $CuSO_4$ (mittels eines Cailletet-Apparates) durch sehr dünne Glaskapillaren erzeugte:

P (Atmosph.)	5	10	15	25	35	52.5	70	85	90
E Volt . 10^3	1.86	3.7	5.5	9.3	13.0	18.6	24.2	27.9	29.8
$\frac{E}{P} \cdot 10^4$	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.5	3.3	3.3

1) L. Riéty, C.R. 152, 1375, 1911.

V Weitere Bemerkungen über die Doppelschicht Theorie.

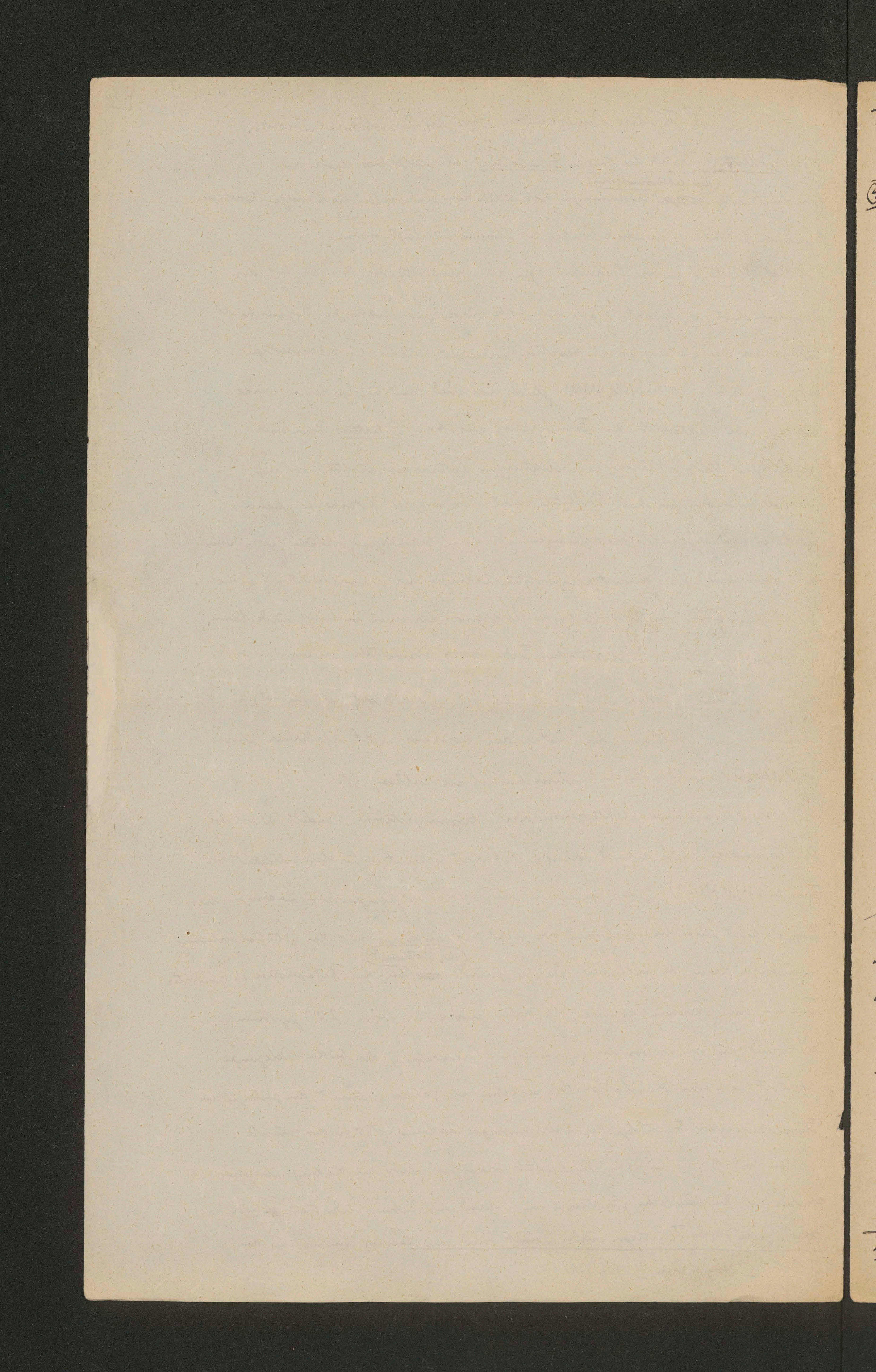
§ 31). [Billiter's Kritik der Theorie Helmholtz's] Als Abschluss dieses die formalen Gesetze der elektroosmotischen Erscheinungen behandelnden Teiles mögen noch einige theoretische Bemerkungen betreffs einzelner Punkte der Theorie angefügt werden.

So hat Billiter[1] gewisse Bedenken gegen die Helmholtz'sche Auffassung der Doppelschichten vorgebracht. Nach Helmholtz würde eine elektrische Doppelschicht im Ganzen die Ladung Null besitzen, indem die Dichten der beiderseitigen entgegengesetzten Elektrizitäten gleich gross sind, und infolge dessen würde sie keinerlei elektrostatische Fernwirkung ausüben. Billiter's Einwände gegen Helmholtz's Erklärung der elektrischen Kataphorese dürften wohl auf Missverständnissen beruhen. Billiter meint, dass sich die Kataphorese kleiner Teilchen und verwandte Erscheinungen nur dann befriedigend erklären lassen, wenn man annimmt, dass die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander nicht gleich sind. Der übrig bleibende Überschuss der einen Ladung würde dann den Bewegungsantrieb im elektrischen Felde vermitteln, wie wenn es sich um grosse Ionen handeln würde. Wie aus § 18 hervorgeht, ist eine solche Annahme zur Erklärung der Kataphorese durchaus nicht erforderlich, aber es lohnt sich wohl näher zu untersuchen, ob sie zulässig ist.

Soweit es sich um Elektroosmose oder Strömungsströme handelt, in welchen ja das äussere Gefäss ruhend vorausgesetzt wird, scheint es für die Giltigkeit der Formeln (14)(17)(22) ganz einerlei zu sein, ob die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander gleich sind oder nicht; es würde das nur die Potentialverteilung im äusseren Raum beeinflussen. Dagegen müsste der Unterschied bei der Kataphorese suspendierter Teilchen zum Vorschein kommen, da dann ausser der durch (26) gegebenen Geschwindigkeit, welche von der gegenseitigen Verschiebung der beiden Belegungen herrührt, noch eine Translation der Teilchen als Ganzes, sammt den anliegenden Flüssigkeitsschichten infolge der überschüssigen Ladung stattfinden müsste.

Setzen wir z.B. bei denselben Kugelgestalt voraus, so würde der Ladungsüberschuss offenbar der Kugeloberfläche proportional sein, während der Reibungswiderstand nach Stokes' Gesetz $6\pi\eta V$ betragen würde. Somit würde der Ladungsüberschuss eine dem

[1] J. Billiter, Ann. d. Phys. 11, 902, 937, 1903.



Kugelradius proportionale Geschwindigkeit hervorrufen, und die Gesammtgeschwindigkeit wäre bestimmt durch eine Formel von der Gestalt:

$$V = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\eta} + \alpha R \qquad (40)$$

Soweit aber bisher bekannt (vergl. § 19) scheint die kataphoretische Geschwindigkeit von der Teilchengrösse unabhängig zu sein, was sehr gegen die Hypothese Billiters spricht. Auch wäre es wohl schwer begreiflich, warum Körper von grosser Flächenausdehnung wie z.B. Pulver, an denen die überschüssige Ladung sehr gross wäre, sich nicht nach Aussen wie elektrostatisch geladene Körper verhalten.

Andererseits bemerken wir aber, dass man von vornherein gar nicht nötig hat anzunehmen, dass $\varphi_i - \varphi_a$ den gesammten Potentialunterschied zwischen den beiderseitigen äussersten Grenzen der Doppelschicht bedeute. Es möge z.B. der Potentialverlauf in den Grenzschichten Glas–Wasser durch die nebenstehende Figur dargestellt sein.

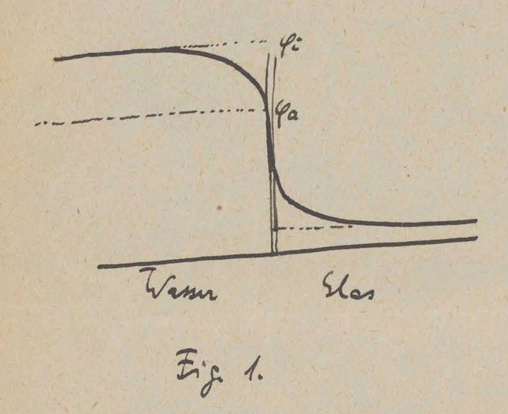


Fig. 1.

Die in den Formeln auftretende Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ entspricht dann, wie aus der Ableitung ersichtlich ist, nur dem verschiebbaren Teil der Doppelschicht, (d. i. zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und der an der Wand festhaftenden Schichte) welche wir als „aktive" Potentialdifferenz bezeichnen können; der Wert derselben kann offenbar viel kleiner sein als die gesammte Differenz zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und dem Inneren des festen Körpers. Hierauf werden wir in § 69 noch zurückkommen.

§ 32). [Grenzflächen flüssiger Medien]. Ausdrücklich sei hervorgehoben, dass die theoretischen Berechnungen sich auf den Fall Flüssigkeit–feste Wand beziehen, dass die Formeln daher nicht wie das meistens geschieht, ohneweiters auf Grenzflächen zweier Flüssigkeiten oder von Flüssigkeit und Gas übertragen werden dürfen. Denn in einem solchen Falle übt das elektrische Feld auf die beiderseitigen Grenzschichten Kräfte aus, und es müssen in beiden Flüssigkeiten Strömungen entstehen,[1] die Grenzfläche selbst wird im Allgemeinen eine tangentiale Bewegung annehmen und der Bewegungszustand der Flüssigkeit wird verschieden sein von jenem, welcher den obigen Formeln zu Grunde liegt. Dieselben

[1] Siehe z.B. W. Rybczynski, Krak. Anz. Jänner 1911. 40; J. Hadamard, C.R. 153, 1735, 1911; 154, 109, 1912.

dürften zwar in den meisten Fällen formell anwendbar bleiben, aber $(\varphi_i - \varphi_a)$ wird nicht mehr dieselbe Bedeutung haben wie in den vorher behandelten Fällen.

In diese Kategorie gehören z.B. die Beobachtungen von Quincke über elektrische Kataphorese von Gasbläschen und Flüssigkeitströpfchen, von Lewis[1] und R. Ellis[2] über Kataphorese von Öl- und Anilintröpfchen u. dergl.

Auch umgekehrt muss das Durchsprudeln von Gasbläschen durch Wasser, die Fallbewegung von Quecksilbertröpfchen durch die Flüssigkeit bei kapillarelektrischen Versuchen gewisse elektromotorische Kräfte erregen, analog jenen die Dorn, Billitzer, Mäkelt beobachtet haben. Allerdings dürften diese Effekte an Grössenordnung hinter den (dabei unter Umständen zum Vorschein kommenden) eigentlich kapillarelektrischen Erscheinungen, welche an Ausdehnung oder Schrumpfung der Grenzflächen gebunden sind, erheblich zurückstehen.

Hierher gehören ferner die Beobachtungen an freien in Luft austretenden Ausflussstrahlen, wie solche von Dorn[3], Elster[4], Gourée de Villemontée[5] angestellt wurden. Dass sich hiebei zwischen den verschiedenen Punkten eines solchen Strahles keine Strömungsströme constatiren lassen, beruht wohl darauf, dass die mit der Flüssigkeitsoberfläche in Contact stehende Luft von der letzteren vollständig mitgerissen wird, und die Bewegung der Doppelschicht als Ganzes einem Konvectionsstrom vom Werte Null gleichkommt.

In Bezug auf gasförmige Medien siehe übrigens § 71.

§ 33). [Einfluss eines elektrischen Leitvermögens der Wand]. Eine für die Giltigkeit der Formeln (23-26) ganz wesentliche Voraussetzung ist ferner, dass die Wände als Isolatoren angesehen werden können, denn die Berechnung stützt sich wesentlich darauf dass die elektrischen Stromlinien in der Nähe der Wände tangential verlaufen. Es ist also nicht statthaft, jene Formeln ohne weiters auf Diaphragmen und suspendirte Teilchen aus leitender Substanz zu übertragen, wie das so oft geschieht (Siehe z.B. § 55); und zwar lässt sich leicht voraussehen, dass eine Eigenleitfähigkeit der Wände die beobachteten Effekte im Allgemeinen verringern wird.

---

1). W. C. Lewis, Z.S. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 4, 209, 1909. — 2) R. Ellis, Z. f. phys. Chem. 78, 321, 1911. — 3) E. Dorn, Wied. Ann. 5, 29, 1878. — 4) J. Elster, Wied. Ann 6, 553, 1879.
5) G. Gouré de Villemontée, Journ. de phys. 6, 59, 1897; Éclair. électr. 8, 491, 1896.

Die Formeln für Kapillarröhren (14 b), (17) bleiben dagegen auch für leitende Wände giltig, da hier die Stromlinien in jedem Falle den Wänden entlang verlaufen. Beobachtet man jedoch die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes, so muss diese durch eine Leitfähigkeit der Wand wohl beeinflusst werden. Nehmen wir z. B. an, dass der Widerstand der leeren Röhre sich zum Widerstand der eingeschlossenen Flüssigkeitssäule verhalte wie $1 : \omega$, so wird eine Potentialdifferenz E den Gesammtstrom $J = \frac{E\,Q}{l\,\sigma}(1+\omega)$ hervorrufen. Für den Fall des Gleichgewichts muss sich derselbe mit dem convectiven Strömungsstrom compensiren, also folgt die zum Vorschein kommende Potentialdifferenz:

$$(41)\ldots\ldots E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\,\frac{P\sigma}{\eta(1+\omega)}$$

Dies wird quantitativ durch eine interessante Beobachtung von Zakrzewski[1] bestätigt. Die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes in einer von Wasser durchflossenen, innen versilberten Glasröhre ist desto geringer je dicker die Silberschichte; manchmal steigt sie plötzlich auf das Hundertfache und kann dann durch eine in der Nähe vor sich gehende Funkenentladung auf den ursprünglichen Wert zurückgebracht werden. Bekanntlich verhalten sich solche dünne Silberschichten wie Cohärer, hier kommt also die Erhöhung des ω in der Erniedrigung des E zum Vorschein.

§ 34. [Einfluss der Turbulenz der Flüssigkeitsbewegung]. Ausdrücklich sei auch auf die Bedingung hingewiesen, dass die Bewegung eine „langsame" sei. Das heisst, dass sogen. „turbulente" Bewegungen, in denen ausser der Zähigkeit auch noch die Trägheit der Flüssigkeit zum Ausdruck kommt, wie z. B. Strömung durch weite Röhren, Bildung von Ausfluss-Strahlen und dergl., von der Anwendbarkeit der theoretischen Formeln prinzipiell ausgeschlossen sind. Bekanntlich ist es der Hydrodynamik noch nicht gelungen, derartige Fälle einer einfachen theoretischen Behandlung zuzuführen; daher ist vorderhand die Ausdehnung der Theorie auf solche Erscheinungen nicht zu erwarten.

Offenbar bezieht sich diese Beschränkung insbesondere auf die Strömungsströme, während bei der Elektrosmose und Kataphorese die Bedingungen der „Langsamkeit"

---

1) C. Zakrzewski, Krak. Anz. 1900, p. 224; Phys. Z. S. 2, 146, 1900.

in der Praxis wohl immer erfüllt ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass infolge dieses Umstandes die Versuche von Edlund, teilweise auch solche von Clark, Dorn[1] u. A. über den Anwendungsbereich der Formeln des §15 hinausgehen. Namentlich bei Benützung der Formel (21) treten in weiteren Röhren grosse Abweichungen auf; Dorn fand für solche das mit derselben in vollständigem Widerspruch stehende empirische Gesetz gültig, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit u des fliessenden Wassers die Stromstärke J dem Röhrendurchmesser ungefähr proportional ist.

Dagegen hat Edlund andere Resultate erhalten; aus seinen Angaben würde folgen, dass die Stromintensität für weite Röhren dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit proportional sei, ohne Rücksicht auf den Röhrendurchmesser. Eine Klarlegung mittels weiterer systematischer Versuche wäre erwünscht.

§ 35. [Einfluss der Strömung in der Umgebung der Elektroden]. Auf die Asymmetrie turbulenter Flüssigkeitsströmungen dürften wohl gewisse von Zakrzewski loc. cit. bemerkte eigentümliche Asymmetrie-Erscheinungen zurückzuführen sein, indem z.B. die beim Durchströmen einer zwischen zwei weiteren Gefässen eingeschalteten Kapillare auftretende elektromotorische Kraft wesentlich von der Lage derjenigen Elektrode abhing, die sich in der Nähe des Ausflussstrahles befand. Es können in solchen Fällen aber auch gewisse von Helmholtz näher untersuchte Erscheinungen mitspielen, nämlich Ströme zwischen polarisierten Platinelektroden, hervorgebracht durch Bewegung einer derselben gegen die umgebende Flüssigkeit. („Bewegungsströme" und „Erschütterungsströme")[2]

Neuere Beobachtungen ähnlicher Art hat Billiter[3] angestellt (mit Verwendung von Quecksilber-Elektroden in verschiedenen Lösungen), sowie Pionchon[4], welcher behauptet, dass ganz allgemein die Bewegung einer in einen elektrolytischen Stromkreis eingetauchten Elektrode eine elektromotorische Wirkung hervorruft — ohne jedoch die Art derselben näher zu präzisieren.

Solche Erscheinungen fallen ausserhalb des Rahmens der Helmholtz'schen Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen, da es sich bei diesen nur um Ströme handelt die tangential zur Oberfläche verlaufen. Eingehendere systematische Untersuchungen derselben sind noch ausständig, und es ist fraglich inwiefern hiebei das Zerreissen der Helmholtz'schen Doppelschichte oder in gewissen Fällen auch andere Vorgänge, wie Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden, beteiligt sind.

---

1) Siehe Litteraturzusammenstellung in §8 p. 26. — 2) H. v. Helmholtz, Wied. Anm. 11, 737, 1880; Wissensch. Abh. I p. 899 — 3) J. Billiter, Zs. f. phys. Chem. 48, 542, 1904. — 4) Pionchon, C.R. 153, 47, 1911.

§36). [Strömungsströme beim Auftreffen von Flüssigkeitsstrahlen auf feste Wände].
Gewissermassen als diametrales Gegenstück zu den langsamen Bewegungen in Kapillarröhren seien einige Beobachtungen von Elster[1] angeführt, in welchen die Potentialdifferenz zwischen den verschiedenen Punkten eines auf eine feste Platte schief auftreffenden Wasserstrahles gemessen wurde. Es zeigte sich, dass in der Umgebung des Auftreffpunktes ein erhebliches Potentialgefälle besteht, während dasselbe im freien Strahl sowie auch in den entfernteren Teilen der überströmten Platte verschwindend klein ist. Die Potentialdifferenz zwischen dem einströmenden Strahl und der abfliessenden Flüssigkeit ist mithin von der Grösse der Platte unabhängig (falls diese eine gewisse Grenze übersteigt). Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen proportional dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und wächst mit dem Winkel zwischen Strahl und Normale zur Platte.

Auch hängt sie in bedeutendem Masse vom Material der Platte ab, und zwar wächst die Wirksamkeit verschiedener Materialien in folgender Reihenfolge:
Marmor (= 0) Schiefer, Seide, Asbest, Glimmer, Kautschuk, Kalkspath, Wachs, Glas, Porzellan, Schwefel, Schellack. Bei einer Schellackplatte betrug die elektromotorische Kraft 112 Volt (für eine Ausfluss-Geschwindigkeit des Wasserstrahles von 22'5 $\frac{m}{sec}$.

In diesen Versuchen liefert also nicht ein hydrostatischer Überdruck, sondern die kinetische Energie des Flüssigkeitsstrahles die Kraft zur Verschiebung der elektrischen Doppelschicht Wasser-Platte, und es ist begreiflich, dass sich dieser Effekt in der Nähe der Auftreffstelle lokalisiert. Theoretisch ist diese Erscheinung noch nicht näher untersucht worden.

§37). [Theoretisch zu erwartende Oberflächenleitung]. Smoluchowski[2] hat darauf hingewiesen, dass in gewissen Fällen die Rückwirkung der Elektrosmose auf die ursprüngliche Potentialverteilung in Betracht zu ziehen ist; wenn nämlich die Grundlagen der Helmholtz-Lamb'schen Theorie der elektrosmotischen Erscheinungen richtig sind, so muss infolge der Bewegung der Doppelschichte ein Convectionsstrom längs der Wände zustandekommen, welcher sich über den ursprünglichen Leitungsstrom superponiert.

[1] J. Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879.
[2] M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, p. 182; Phys. ZS. 6, 529, 1905.

Im Falle einer Kapillarröhre lässt sich die Grösse derselben leicht berechnen. Benützt man der Einfachheit wegen die Lamb'sche Bezeichnungsweise, so ist die Flächendichte der Elektrizität auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschicht vertreten: $\varepsilon = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$, und die Geschwindigkeit, welche dieselben unter Einfluss des Potentialgefälles $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ annehmen, wird: $v = \frac{l}{\eta} \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$

Somit wird der convective Oberflächenstrom per Längeneinheit des Umfanges der Röhre:

$$I_s = \varepsilon v = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

Das Verhältnis des convectiven, als „Oberflächenleitung" auftretenden Stromes zum Ohm'schen Querschnitts-Strom wird also betragen:

$$(42) \ldots\ldots \frac{I_s}{I_q} = \frac{l}{\eta} \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d} \right]^2 \frac{S \sigma}{Q}$$

wo S den Umfang, Q den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mit Benützung der Helmholtz'schen Berechnungsmethode würde man ganz analog erhalten:

$$(43) \ldots\ldots \frac{I_s}{I_q} = \frac{1}{\eta} \left[\frac{K}{4\pi} \right]^2 \frac{S \sigma}{Q} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N} \right)^2 dN$$

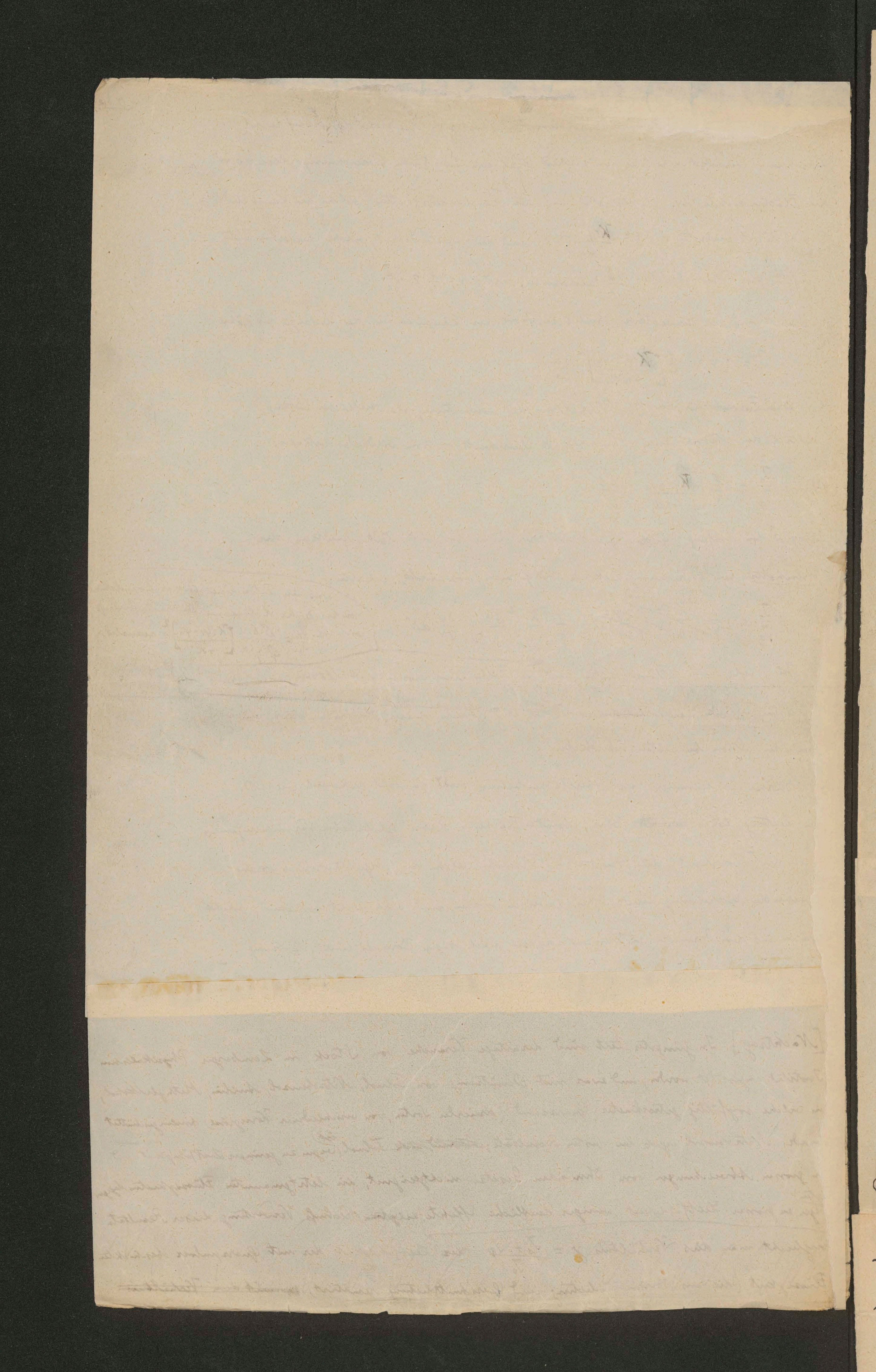
was im Falle eines in der Doppelschicht von der Dicke d linearen Potentialverlaufes sich auf: $\frac{I_s}{I_q} = \frac{S \sigma}{Q \eta d} \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \right]^2$ reduziert.

Bei „isolierenden" Flüssigkeiten und im Falle einer grossen Oberflächenausdehnung der festen Wände (enge Kapillaren, Pulver etc.) könnte dieser Oberflächenstrom den Ohm'schen Strom bei weitem überdecken.

Schulze

Gewisse Erscheinungen der Oberflächenleitung sind ja wohl bekannt, wie z.B. die Leitung längs Glas, Ebonit-Flächen; dabei spielen aber Verunreinigungen sowie die „Wasserhaut" die Hauptrolle. Versuche welche die obige theoretisch voraus-zusehende Erscheinung einwandfrei erweisen würden, sind noch nicht bekannt; solche wären aus dem Grunde interessant, da sie nach obigen Formeln eine Schätzung der Dicke der Doppelschichte ermöglichen würden.

[Nachtrag] In jüngster Zeit sind derartige Versuche von Stock im Lemberger Physikalischen Institut angestellt worden, und zwar mit Benützung von Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Methylalkohol, in welche sorgfältig getrockneter Quarzsand (dreierlei Sorten, von verschiedener Korngrösse) hineingeschüttet wurde. Nitrobenzol ergab die besten Resultate; Toluol ist (wegen zu geringer Leitfähigkeit und zu grossen Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze) nicht geeignet, die letztgenannten Flüssigkeiten dagegen zeigten (wegen zu grosser Leitfähigkeit) weniger deutliche Effekte.



Bei gutleitenden wässerigen Salzlösungen ist die Oberflächenleitung natürlich ganz zu vernachlässigen. Bezeichnet man also das in letzteren beobachtete Verhältnis der Leitfähigkeit mit Quarzpulver zur Leitfähigkeit ohne Quarzpulver mit $\beta = \frac{J_q}{J_0}$, so gibt der Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden in Nitrobenzol beobachteten Verhältnis $\gamma = \frac{J_s + J_q}{J_0}$ ein Mittel, um den Oberflächenstrom J_s vom Querschnittstrom J_q abzusondern.

Man erhält nämlich $\frac{J_s}{J_q} = \frac{\gamma - \beta}{\beta}$; andererseits lässt sich die Grössenordnung des Verhältnisses $\frac{S}{Q}$ der zwischen den Sandkörnern befindlichen Kanäle unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Körner aus dem von der Kornsubstanz eingenommenen (durch Wägung ermittelbaren) Volumprozent φ berechnen, nach der Formel: $\frac{S}{Q} = \frac{1}{r\sqrt{\beta(1-\varphi)}} \sqrt[3]{\frac{36\varphi^2}{\pi^2}}$

Somit hat man alle nötigen Daten, um die Grössenordnung der Dicke der Doppelschicht d zu bestimmen, wenn man den Wert $K(\varphi_i - \varphi_a)$, beispielsweise aus den elektrosmotischen Versuchen von Coehn und Raydt (§ 46) entnimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte des Kornradius in cm., des Quotienten β, ferner die für Nitrobenzol beobachteten Werte des Quotienten γ, des spezifischen Widerstandes σ, sowie der von Stock nach Formel (43) berechneten Dicke der Doppelschicht d zusammengestellt:

r	β	γ	$\sigma.10^7$	$d.10^7$
0·013	0·28	0·47	3·16	1·7
0·00065	0·33	1·59	2·98	4·7
		4·95	10·0	4·3
0·0001	0·40	8·32	4·29	7·2
		18·23	10·1	7·4
5	5	5	5	5

Bei Anwendung des feinsten Quarzpulvers war also die Leitfähigkeit unter Umständen bis 20mal grösser als in der reinen Flüssigkeit, dagegen war hier der Kornradius nicht so genau bestimmbar; beim gröbsten Pulver war dagegen der ganze Effekt viel geringer, daher dürfte der aus den Versuchen mit der mittleren Sorte resultierende Wert: $d = 4{\cdot}5 . 10^{-7}$ cm. das meiste Vertrauen verdienen. Es lässt sich mit Hilfe desselben die in den Grenzschichten befindliche elektrische Ladungsdichte $\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$ abschätzen, sowie die mittlere Entfernung der dieselbe zusammensetzenden Ionen. Letztere würde diesen Versuchen zufolge ungefähr $6{\cdot}5 . 10^{-7}$ cm. betragen, wäre also von derselben Grössenordnung wie deren Abstand von der Wand und von höherer Grössenordnung als die Molekulardurchmesser.

Die Interpretation dieser Resultate wäre verschieden, wenn man die Lamb'sche Theorie als Grundlage annehmen würde. Es wären in diesem Falle die in der letzten Reihe der Tabelle angegebenen Zahlen nicht als Werte von d, sondern als Werte des Coeffizienten der äusseren Reibung l (in Formel 42) anzusehen. Eine Weiterführung dieser für die ganze Theorie der Elektrosmose hochwichtigen Versuche unter geänderten Versuchsbedingungen ist sehr erwünscht.

§ 38. [Leitfähigkeit von Suspensionen u. kolloidalen Lösungen]. Auch die elektrische Kataphorese suspendirter Teilchen muss mit einer analogen Wirkung verknüpft sein: es muss die Leitfähigkeit einer hinreichend fein zerteilten Emulsion resp. Suspension grösser sein als die des reinen Lösungsmittels, sogar wenn die suspendierte Substanz selbst schlechter leitet. Auch für diese Folgerung könnte man viele Belege anführen, indem kolloidale Lösungen in der Regel erheblich besser leiten als Wasser, doch sind genau definirte Messungen, die man mit der Formel quantitativ

vergleichen könnte, bisher nicht gemacht worden. Es sind nämlich, wie namentlich Whitney u. Blake[1] gezeigt haben, in den meist untersuchten Metalllösungen immer erhebliche Spuren von Elektrolyten zugegen, deren Entfernung nur sehr schwer gelingt. Dies zeigte sich namentlich im Folgenden: wenn aus einer kolloidalen Goldlösung das suspendierte Gold durch elektrische Kataphorese abgeschieden und dann wieder in reinem Wasser aufgelöst wurde, so verminderte sich bei jeder solchen Operation die elektrische Leitfähigkeit. Bei fünfmaliger Wiederholung sank sie von $13{\cdot}2 \cdot 10^{6}$ bis auf $1{\cdot}8 \cdot 10^{6}$, während das reine Wasser eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}3 \cdot 10^{6}$ besass. Es ist also fraglich, inwieweit der geringe übrig bleibende Unterschied wirklich auf der Gegenwart der suspendierten Goldteilchen beruht. Allerdings sind kolloidale Metalllösungen wegen der äusserst geringen Sättigungskonzentration zu derartigen Versuchen überhaupt nicht geeignet.

VI. Mitwirken der Elektroosmose bei anderen Erscheinungen.

§ 39). [Technische Anwendungen]. In der Praxis kann man die Elektroosmose verwerten als Mittel zur Entwässerung feuchter Substanzen, z. B. Torf. So gibt z. B. Graf v. Schwerin[2] an, dass aus 85–90% Wasser enthaltendem Torf durch 13–15 Kilowattstunden $1\,m^3$ Wasser zur Kathode hin entfernt wird, was einem Fünftel des Brennwertes des Torfs entspricht, während Trocknung mittels Wärme den ganzen Brennwert des Torfes aufbrauchen würde.

Auch beim Gerben von tierischen Häuten wird die Elektroosmose mit Vorteil verwendet.[3]

§ 40). [Lemström's Versuche]. Dass ein elektrischer Strom längs befeuchteter Glaswände eine Strömung des Wassers im Sinne des elektrischen Stromes hervorruft, kann man nach Lemström[4] auffällig zeigen, indem man eine Kapillarröhre senkrecht in Wasser eintaucht und zwischen dem Wasser und einer über der Röhre in Luft angebrachten Spitze eine Elektrizitätsquelle von hoher Spannung (z. B. Influenzmaschine)

1) W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904; Siehe auch z. B.: J. Duclaux C. R. 140, 1468, 1905; Z. S. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 3, 126, 1908; A. Lottermoser, Z. S. f. phys. Chem. 60, 451, 1907; 62, 359, 1908, G. Malfitano, C. R. 139, 1221, 1904; 143, 172, 1906;

2) Graf v. Schwerin, Z. S. f. Elektrochem. 4, 62, 1897; 9, 739, 1903.

3) F. Roever, Wied. Ann. 57, 397, 1896.

4) S. Lemström, Ann. d. Phys. 5, 729, 1901. Siehe auch frühere ähnliche Versuche von A. Roiti, Beibl. 4, 58. und D. Gernez, C. R. 89, 303, 1879.

einschaltet. Ist die Spitze Kathode, so steigt das Wasser am Rande des Meniskus in die Höhe und bildet mit der Zeit Tropfen oberhalb desselben. Lemström meint, dass auch der von ihm untersuchte Einfluss der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs auf diesen Erscheinungen beruhe.

§41). [Einfluss auf das osmotische Gleichgewicht bei Membranen]. Auch bei Messungen des osmotischen Druckes kann die Elektroosmose unter Umständen eine Rolle spielen. So untersuchte Girard[1] das osmotische Gleichgewicht zwischen zwei durch eine tierische Membran (Schweinsblase) getrennten isotonischen Lösungen, z.B. einer Zuckerlösung und einer Weinsäurelösung, und fand dabei eine merkliche Störung des Gleichgewichts, welche er der Elektroosmose zuschreibt, die durch die Konzentrations-Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten („champ actif") hervorgerufen wird. Girard stützt seine Ansicht durch einige Versuche qualitativer Natur; seine Angaben genügen nicht zur theoretischen Berechnung dieser Fehlerquelle nach §16, doch erscheint es ganz wahrscheinlich, dass dieselbe unter Umständen (in sehr verdünnten Lösungen) sogar den Einfluss des osmotischen Druckes verdecken könnte.

§42). [Einfluss auf elektrolytische Überführungszahlen, Hittorf's Schlierenphänomen]. Hittorf[2] bemerkte, dass die Elektroosmose auch bei den Versuchen über elektrolytische Überführung der Ionen eine Fehlerquelle bildet, falls Tonscheidewände oder Membranen zur Trennung der kathodischen und anodischen Flüssigkeit verwendet werden. Bei näherem Studium dieser Erscheinungen zeigt sich, dass Ton und pflanzliche Diaphragmen bei allen untersuchten Lösungen [KCl, NH_4Cl, $NaCl$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, $CuSO_4$] normale Kataphorese in der Richtung gegen die Kathode zu hervorbrachten. Dagegen war dies bei Verwendung von tierischen Membranen und Pergamentpapier nur für die Salze und Hydroxyde der Alkalien der Fall, während Salze mehrwertiger Metalle sowie Säuren Kataphorese im umgekehrten Sinne zeigten.

1) P. Girard, C.R. 148, 1047, 1909; 153, 401, 1911.

2) W. Hittorf, ZS. f. phys. Chem. 39, 613, 1902; 43, 2, 1903. In Membranen finden erhebliche Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen statt: W. Bein, ZS. f. phys. Chem. 27, 1898; 28, 439, 1898; N. Cybulski u. D. Borkowski, Krak. Anz. 1909 April p. 660. Das könnte vielleicht mit den oben beschriebenen Erscheinungen zusammenhängen.

Hierbei tritt in der letzteren noch ein secundäres Phänomen auf, welches nach dessen Beobachter „Hittorf'sches Schlierenphänomen" genannt wird: bei entsprechender Beleuchtung wurden nämlich in der Nähe der Membran von derselben ausgehende Schlieren sichtbar, deren Entstehung Hittorf darauf zurückführt, dass bei der elektrischen Endosmose die Lösung in einen konzentrierteren, mit der Flüssigkeitsströmung durch die Membran übertretenden, und in einen verdünnteren, vor der Membran zurückbleibenden Teil gespalten wird.

Weitere Einzelheiten lieferten die an Goldschlägerhaut angestellten Versuche Curio's.[1] Sie erwiesen die Existenz des Phänomens auch für die Salze der Alkalien und bewiesen, dass diese Erscheinung nicht wie Hittorf meinte, bei stärkeren Konzentrationen aufhört, sondern dass zur Ausbildung derselben in konzentrierteren Lösungen nur entsprechend längere Stromdauer erforderlich ist. Dies dürfte sich, nebenbei bemerkt, aus der Regel Van der Ven's (§ 53) erklären, dass die durch einen gegebenen Strom überführte Lösungsmenge der Konzentration angenähert umgekehrt proportional ist, was mit der Gestalt der Formel (23) zusammenhängt.

Im Übrigen erscheint jedoch die Natur jenes Phänomens noch immer nicht aufgeklärt; die Sache liesse sich auf eine gewisse Halbdurchlässigkeit der Membran zurückführen, falls die konzentriertere Lösung sich vor derselben anhäufen und die verdünntere durch dieselbe hindurchtreten würde. Nun ist aber in der Regel das Umgekehrte der Fall, gleichsam als ob die Membran ein spezielles Adsorptionsvermögen für die gelösten Substanzen besitzen würde.

§ 43). [Elektrostenolyse]. Coehn[2] erklärt auch das Zustandekommen der Abscheidung von Metallen in Kapillarspalten einer in gewissen Elektrolyten (z.B. $AgNO_3$ Lösung) befindlichen trennenden Wand — welche von Braun[3] entdeckt und mit dem Namen Elektrostenolyse belegt wurde — auf Grundlage der elektroosmotischen Erscheinungen. Handelt es sich z.B. um einen feinen Sprung eines Reagenz-Röhrchens, welches innen die Kathode enthält, aussen der Anode gegenübersteht, so entsteht in diesem Spalt eine Verschiebung der positiven der Flüssigkeit angehörenden Belegung der Doppelschichte von aussen nach innen. Der äussere Spaltrand bildet eine Austrittsstelle von positiven Ionen, also Kathode,

1) O. Curio, Ü. elektr. Osmose, Diss. Münster 1908. — 2) A. Coehn, Z.S. f. phys. Chem. 25, 651, 1898; eine andere Erklärung gibt Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 250.

3) F. Braun, Wied. Ann. 42, 450, 1891; 44, 470, 1891.

der innere fungiert als Anode. An ersterem kann es also zur Abscheidung einer minimalen Metallmenge kommen, doch wird dieselbe unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar bleiben, da sie einen Mittelleiter bilden wird, der auf der einen Seite ebensoviel wächst, als er auf der anderen Seite abnimmt. Nur dann wird die abgeschiedene Menge beträchtlich anwachsen können, wenn die kathodische Abscheidung ohne entsprechende anodische Auflösung erfolgt, und zwar findet das statt wenn:

a). das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift (Platinsalze, Goldchlorid)

b). sich unlösliche Verbindungen an der Anode bilden, z.B. Superoxyde ($AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3CO_2)_2$,)

c). bei Oxydsalzen, deren Anion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann (Cu_2Cl_2, $FeSO_4$, $CoSO_4$).

C. Abhängigkeit der Doppelschichte von der chemischen Natur der Stoffe.

I. Resultate elektroosmotischer Untersuchungsmethoden.

§ 44). [Einheitliche Stoffe, ältere Resultate]. Insoweit haben wir bloss die rein formalen Seiten der elektroosmotischen Erscheinungen betrachtet und haben dabei die Doppelschicht-Theorie in allen Punkten bestätigt gefunden, welche bisher einer experimentellen Controlle unterzogen worden sind. Nun wollen wir zu den Betrachtungen übergehen, welche die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Natur der Flüssigkeit und der daran grenzenden festen Wand betreffen.

Unter den älteren Arbeiten sind hier insbesondere die § 5–7 referirten Arbeiten von Quincke in Betracht zu ziehen, welche zeigten, dass Wasser in Berührung mit den verschiedensten Substanzen sich immer im Sinne des positiven Stromes bewegt, also eine positive Ladung besitzen muss, während die Wand negativ geladen ist. Auch reiner Alkohol verhält sich analog.

Dagegen wird Terpentinöl gegenüber jenen Substanzen in der Regel umgekehrt überführt, nur gegenüber Schwefel verhält es sich [10)] wie Wasser.

Bemerkenswert ist dass Wasser in Berührung mit Eis negativ elektrisch wird; dies beweisen die von Sohncke[1)] angestellten Versuche über Strömungsströme in Eiskapillaren,

1) L. Sohncke, Wied. Ann. 28. 550. 1886.

sowie auch Versuche von Elster, analog den im § 36 beschriebenen, in welchen ein Wasserstrahl auf eine Eisplatte auffiel.

§ 45). [Coehn's qualitativen Regel] Der einzige Versuch, eine ganz allgemeine Regel für die Potentialdifferenz der Doppelschichten verschiedener Stoffe aufzustellen, stammt von ~~A.~~ Coehn.[1] Dieser Autor ~~st~~ stellte, gestützt auf die eben besprochenen Resultate, sowie auf Versuche verschiedener Beobachter über Elektricitätserregung ~~bei~~ bei Reibung fester Stoffe,[2] die Regel auf: „Stoffe von höherer Dielektricitäts-Konstante laden sich positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitäts-konstante." Das entgegengesetzte Verhalten von Wasser [K = 81], Alkohol [K = 26] einerseits, Terpentinöl ~~p~~ [K = 2·2] andererseits, gegenüber den meisten Substanzen würde sich demnach aus den extremen Werten ihrer Dielektricitäts-konstanten erklären, ebenso dass Schwefel [K = 2·0] in ~~beiden~~ diesen Flüssigkeiten sich gleich verhält.

Zur Controlle führte Coehn eine Reihe von weiteren qualitativen Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in Glasröhren aus, deren Wand infolge Erhitzen und Eintauchen in Wasser von zahlreichen Sprüngen durchsetzt war, und so als Diaphragma dienen konnte. Als Stromquelle wurde ein Induktorium verwendet, und der elektroosmotische Vorgang wurde an der Niveau-Änderung der eingebrachten Flüssigkeit verfolgt. In anderen Versuchen wurde das Diaphragma in der Weise gebildet, dass Glas- oder Schwefelpulver in ein Röhrchen eingestampft wurde.

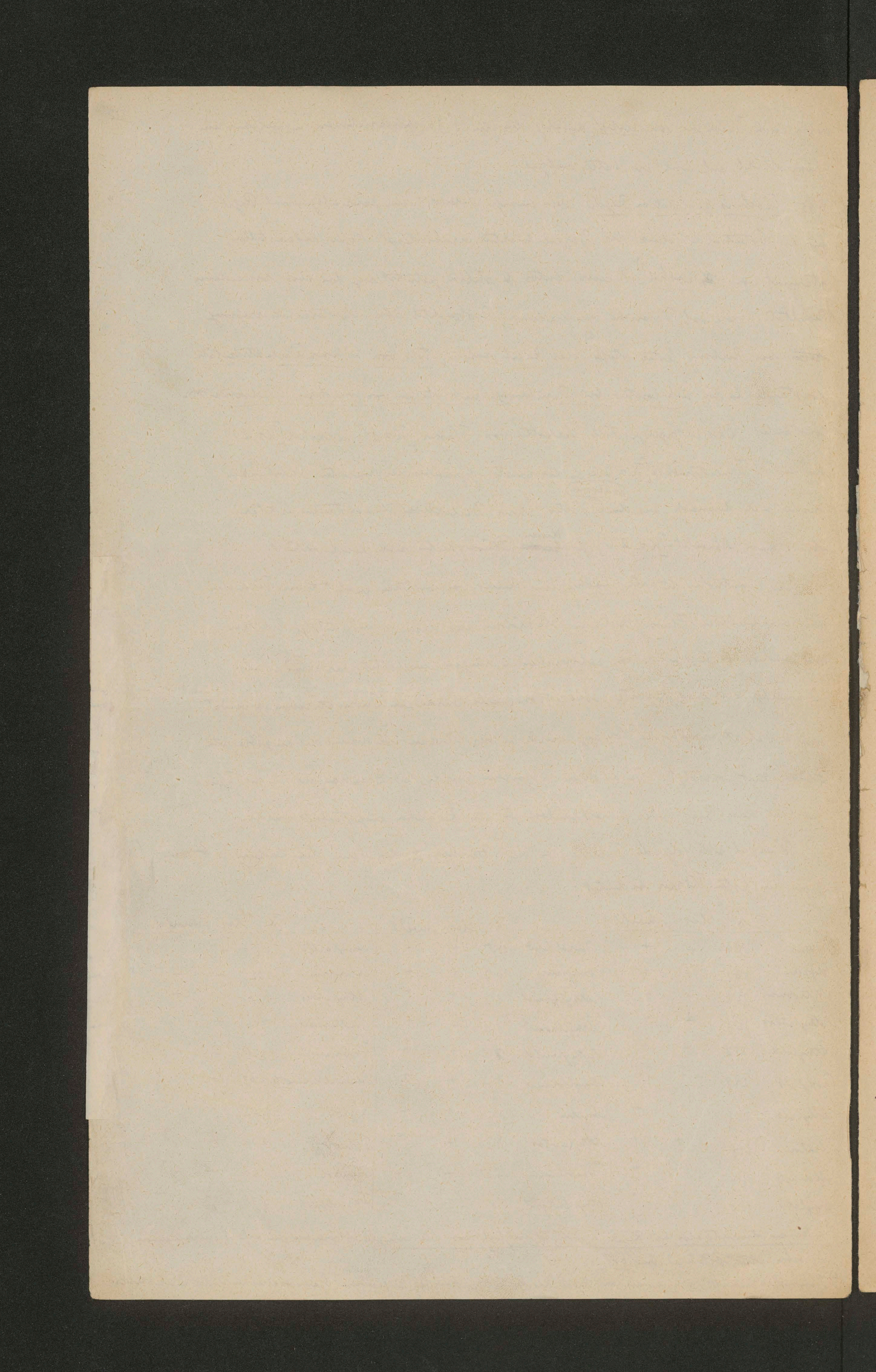
So ergab sich folgende Tabelle, wo das Zeichen ± den Sinn der Ladung gegen den festen Körper bedeutet:

	K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel
1 Wasser	80·9	+	+	11 Benzaldehyd	14·5	+	+	6 Amylacetat	5·2	+	
2 Glycerin	56·2	+	+	12 Essigsäure	9·7	+	+	7 Chloroform	5·02	—	—
3 Nitrobenzol	32·2	+	+	13 Äthylformiat	9·1	+	+	8 Äthyläther	4·25	—	+
4 Methylalkoh.	32·6	+	+	14 Äthylbromid	8·9	+	+	9 Buttersäure	3·16	—	
5 Äthylalk.	25·8	+	+	15 Methylacetat	7·7	+	±	10 Valeriansäure	3·06	—	
6 Propylalk.	22·8	+	+	1 Amylformiat	7·7	+	+	11 Schwefelkohlenstoff	2·63	—	
7 Allylalk.	21·6	+	+	2 Anilin	7·22	+	+	12 Xylol	2·57	—	?
8 Aceton	21·8	+	+	3 Äthylacetat	6·16	+	±	13 Toluol	2·36	—	?
9 Aldehyd	18·6	+	+	4 Propionsäure	5·50	—	+	14 Benzol	2·25	—	?
10 Amylalk.	16·0	+	+	5 Äthylbutyrat	5·3	+	+	15 Terpentinöl	2·23	—	—

Im Ganzen stimmte also die Regel und es ist möglich, dass die wenigen Abweichungen auf Verunreinigungen

1) A. Coehn, ~~[illegible]~~ Wied. Ann. 64, 217, 1898.

2) Insbesondere handelt es sich um die von Riess, Riecke, Ritter, Hoorweg angegebenen „Spannungsreihen" fester Dielektrika.



u. dergl. beruhen. Die Art des Glases schien gleichgültig zu sein, mit Ausnahme gegenüber Propionsäure, woraus Coehn schliesst, dass K für die verwendeten Glassorten 5·5 – 6·16 betragen habe. Auch wurde Kataphorese von Tröpfchen einer Flüssigkeit in einer andern beobachtet, und daraus ergab sich für Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Äther, Nitrobenzol negative Ladung gegen Wasser, ebenso auch für Nitrobenzol gegen Glyzerin.

§ 46). [Coehn's quantitatives Ladungsgesetz]. Schon in dieser Arbeit bemerkt Coehn mit Rücksicht auf die früher citierten Versuche von Tereschin (§ 5), dass sein Ladungsgesetz auch quantitative Giltigkeit haben dürfte, und dieser Gedanke wird in einer nachfolgenden, im Verein mit Raydt ausgeführten Arbeit [1] in der Form ausgesprochen: „Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer D.K. positiv gegen den Stoff mit niedrigerer D.K. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der D.K. der sich berührenden Stoffe."

Als Grundlage diente hierzu eine systematische Untersuchung der Steighöhen von 24 Flüssigkeiten nach der Quincke'schen Steighöhenmethode. Benützt wurde ein ziemlich complicierter Apparat mit getrennter Überführungskapillare und Steighöhenkapillare; letztere blieb mit einer und derselben Flüssigkeit (Methylalkohol) gefüllt, wodurch der Einfluss der Verschiedenheiten der Oberflächenspannung beseitigt war, während die Überführungskapillare samt den beiderseitigen weiteren Anschlussgefässen, durch ein mit Quecksilber gefülltes weites U Rohr getrennt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde.

Um Verunreinigungen zu verhüten, wurde für jede Flüssigkeit eine eigene Überführungskapillare verwendet und es wurden jedesmal zwei Vergleichsversuche mit Aceton angestellt. Eigentümlich ist die Kürze der benützten Kapillaren [2] (cca. 5 mm lang, 0·13 – 0·55 mm. weit); die Spannung (440 Volt) wurde durch Platindrähte, welche sich zu beiden Seiten der Kapillare befanden, zugeführt.

1) A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. 30, 777, 1909.

2) Dies scheint mir ein etwas bedenklicher Umstand zu sein, da das starke Potentialgefälle eine Fehlerquelle mit sich bringen könnte: es mussten nämlich gleichzeitig an der Oberfläche Flüssigkeit-Glas statische Ladungen bestehen, da das Potential des umgebenden Thermostaten auf dem Potential der einen End-Elektrode gehalten wurde.

Um das ausgesprochene Gesetz zu begründen, verfahren die Verfasser derart, dass sie es als giltig annehmen und daraus die Dielektricitätsconstanten K_x der angewandten Flüssigkeiten berechnen, indem die relativen, auf Aceton bezogenen Steighöhen $\frac{h_x}{h_0}$ als Mass der Potentialdifferenzen angesehen werden:

$$\frac{h_x}{h_0} = \frac{\varphi_x - \varphi_{glas}}{\varphi_0 - \varphi_{glas}} = \frac{K_x - K_{glas}}{K_0 - K_{glas}}$$

~~Durch~~ Da der Wert K_0 für Aceton selbst weniger genau bekannt ist als jener für Wasser, wurde derselbe aus Beobachtung der relativen Steighöhen im Vergleich mit Wasser bestimmt, so dass sich die Schlussformel ergab:

$$K_x = \frac{h_x}{h_0} \frac{h_0}{h_w} \left[K_w - K_{glas} \right] + K_{glas}$$

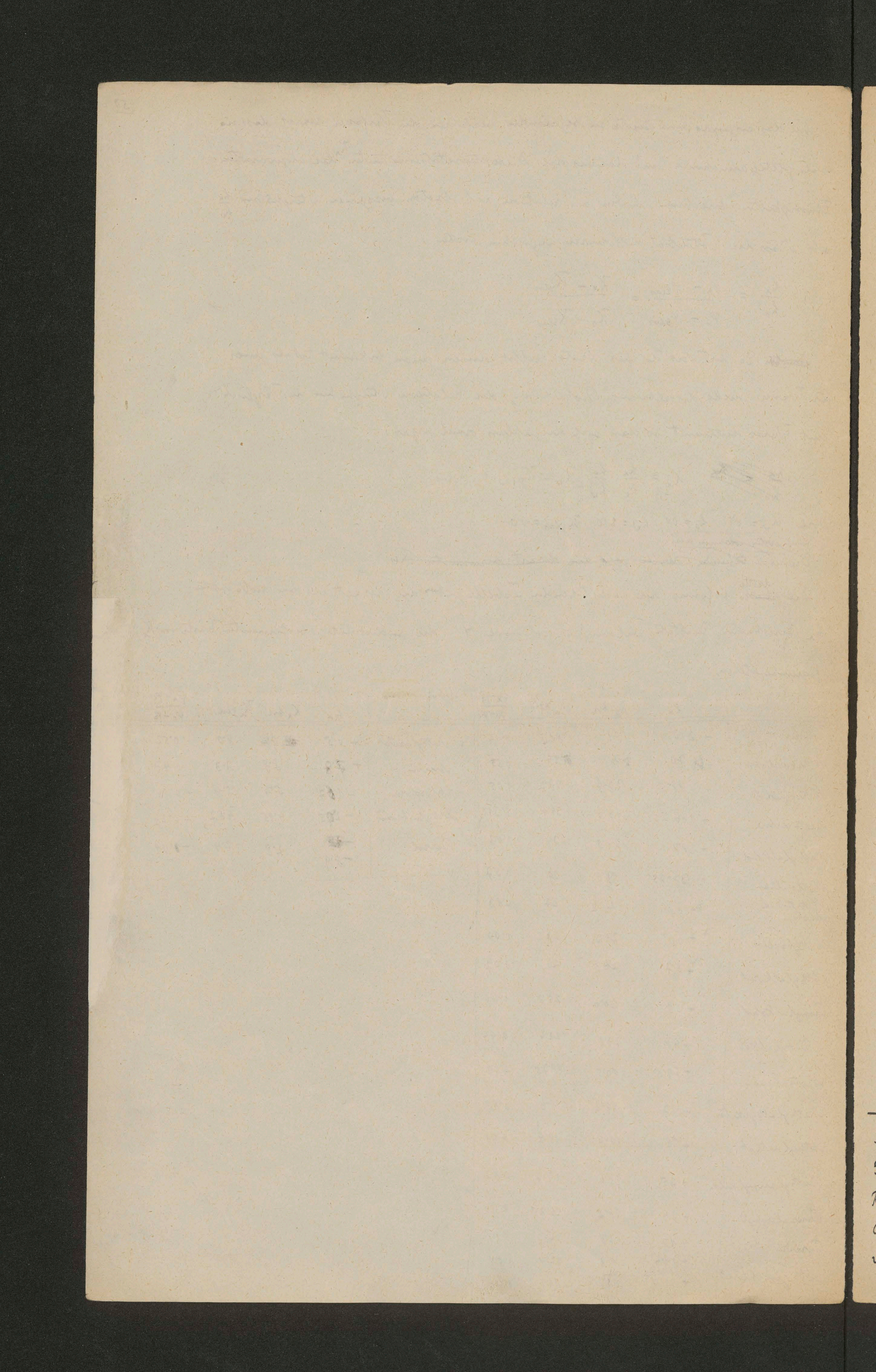
worin $K_w = 81$, $h_0 = 60$, $h_w = 210$, $K_{glas} = 6.0$.

~~fünf ersten Colonnen der~~
~~Die nachstehende Tabelle giebt die derart berechneten Res~~

Die ~~fünfte~~ dritte Colonne der nachstehenden Tabelle giebt die derart aus dem beobachteten h_x berechneten Resultate, welchen in Colonne 4 die anderweitig bestimmten Werte von K_x gegenüberstehen.

	h_x	K_x ber.	K_x gem.	$\frac{\varphi_x - \varphi_a}{\varphi_0 - \varphi_a}$
Wasser	+ 210	81	81	1.14
Nitromethan	+ 70	31	56	0.55
Nitrobenzol	+ 88.5	37.6	37.2	1.05
Acetonitril	+ 106	43.6	36.4	1.31
Methylalkohol	+ 80	34.5	34	1.03
Nitroäthan	+ 37.75	19.5	29	0.57
Nitrotoluol	+ 51	24.2	27	0.83
Aceton	+ 60	27.5	26.5	1.00
Acetylaceton	+ 57	26.5	26	0.97
Äthylalkohol	+ 58	26.6	25.5	1.01
Propylalkohol	+ 48	23.2	22.4	0.94
i Butylalkohol	+ 29.5	16.5	18.75	0.69
Acetophenon	+ 37	19.2	18.6	0.88
Methyläthylketon	+ 38	19.6	18.4	0.91
Äthylnitrat	+ 35	18.6	17.7	0.87
Methylpropylketon	+ 34	18.2	16.75	0.90
Benzaldehyd	+ 19	12.8	14	0.60
Pyridin	+ 14.4	11.3	12.4	0.51
Äthylenchlorid	+ 11.6	10.2	11.1	0.46

	h_x	K_x ber	K_x gem.	$\frac{\varphi_x - \varphi_a}{\varphi_0 - \varphi_a}$
Methylacetat	+ 9.5	9.4	8.0	0.52
Anilin	+ 7.8	8.8	7.3	0.47
Chloroform	− 1.67	5.4	5.18	− 0.14
Äthylenbromid	− 2.95	4.95	4.87	− 0.27
Benzol	~~[illegible]~~ − 8.9	2.8	2.4	− [illegible].64



§ 47). [Berichtigte Gestalt des Ladungsgesetzes] Die Zahlen der zweiten und dritten Colonne zeigen mit gewissen Ausnahmen allerdings eine auffallende Übereinstimmung, was die Verfasser als Beweis des obigen Satzes ansehen. Doch bemerken wir, dass die theoretische Grundlage dieser Überlegungen einer Revision bedarf, indem Coehn und Raydt die Formel (17) in ihrer ursprünglichen, von Helmholtz angegebenen Gestalt anwenden, welche den Factor K nicht enthielt. Helmholtz ist hier zweifellos ein Versehen unterlaufen und eine logische Berechnung muss dem Einfluss der Dielektricitätskonstanten in der in § 11 angegebenen Weise Rechnung tragen.

Wird aber die berichtigte Formel (17) angewendet, so ergeben sich die in der vierten Colonne angeführten [relativen Werte des Potentialsprunges $\varphi_i - \varphi_a$, [bezogen auf $\varphi_0 - \varphi_a$ für Aceton = 1, da leider die Daten zur Berechnung der absoluten Werte nicht genügen]. Anstatt der in ihrer Grössenordnung für die verschiedenen Flüssigkeiten so weit auseinander liegenden, für Glas-Wasser bis über 5 Volt betragenden Potentialdifferenzen, deren Grösse schon manchen Autoren Bedenken einflösste[1] muss man also tatsächlich für die verschiedensten Flüssigkeiten in Berührung mit Glas Potentialsprünge der gleichen Grössenordnung (von cca. 0·05 Volt) annehmen.

Dasselbe betrifft auch weitere Messungen der Verfasser, in welchen Mischungen von Aceton-Benzol und Aceton-Methylacetat angewendet wurden, sowie jene in welchen die Temperaturabhängigkeit der Steighöhe von Aceton und Wasser[2] [für Temperaturen von 0–35°] bestimmt wurde.

Nebenbei wurde bemerkt, dass Quarz ungefähr dieselben Steighöhen gibt wie Glas, sowie dass auch in einer Diamant kapillare (K = 6·5 bis 7) Wasser, Aceton, Methyläthylketon und Methylacetat positive Werte von ähnlicher Grösse wie in Glas, Chloroform geringe negative Werte aufwiesen.

---

1) Siehe A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18 586, 1909.

2) Das in § 44 angegebene Verhalten von Wasser gegen Eis scheint der Coehn'schen Regel zu widersprechen, da Eis ein K = 3 besitzt. Coehn beseitigt jedoch diese Schwierigkeit durch die Bemerkung, dass sich in diesem Falle nur wärmeres Wasser an der dem Eise anhaftenden Wasserschicht von 0° reibe; so stimmt das Vorzeichen mit der Coehn'schen Regel, da die Dielektricitätsconstante des Wassers mit Temperaturabnahme wächst.

Nach Alledem würde aus den Arbeiten von <u>Coehn</u> und <u>Raydt</u> hervorgehen, dass der erste Teil des Ladungsgesetzes, betreffend den Sinn der Potentialdifferenz der Doppelschicht, auf tatsächlicher Grundlage beruht; das quantitative Ergebnis derselben wäre jedoch dahin auszusprechen, dass der Wert des Potentialsprunges in allen Fällen von ungefähr derselben Grössen-Ordnung ist.

Auch der erste Teil des Ladungsgesetzes kann jedoch auf keinen Fall Allgemeingiltigkeit beanspruchen, denn Untersuchungen, welche im Folgenden näher besprochen werden sollen, haben gezeigt, dass minimale Zusätze von Säuren, Salzen u. dgl., welche die Dielektricitätskonstante nicht merklich beeinflussen können, schon genügen um den Sinn der Doppelschichtladung umzukehren. <u>Coehn</u> selbst schränkt die Giltigkeit jener Regel ~~später~~ auf „Dielektrika" ein. Doch ist das ein etwas unbestimmter Begriff, der wohl noch der Präcisierung (durch weitere Untersuchungen) bedarf.

§48). [<u>Lösungen</u>, <u>Zusammenstellung</u> <u>älterer</u> <u>Versuche</u>]. Dass der Potentialsprung der Doppelschicht für Lösungen verschieden ist von jenem des Wassers und dass er von der Konzentration abhängt, ging schon aus den Messungen von <u>Wiedemann</u> und <u>Freund</u> (für Tondiaphragmen) hervor.

~~So berechnete Helmholtz aus den Angaben Wiedemann's folgende Werte:~~

~~Substanz~~	~~Konzentr. in Gew. Proz.~~	~~P. F.~~
~~SO_3~~	~~$7{\cdot}6 . 10^{-3}$~~	
	~~$4{\cdot}7 . 10^{-3}$~~	

<u>Helmholtz</u> (loc. cit.) benützte die Angaben <u>Wiedemann's</u>, um die betreffenden Werte für sehr verdünnte Lösungen von H_2SO_4, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ zu berechnen, wobei sich mit Berücksichtigung des Factors K Potentialdifferenzen von cca. 0·005 Volt bis 0·023 Volt ergeben. Die Anführung der Zahlen mag wohl unterbleiben, da ihre Genauigkeit ziemlich problematisch ist; insbesondere die als Mass der Zähigkeit angesehenen Ausflusszeiten erscheinen recht unwahrscheinlich.

In ähnlicher Weise hat <u>Dolm</u> (loc. cit. §26) die Versuche <u>Freund's</u> verwertet, um jene Grösse für ziemlich konzentrierte $ZnSO_4$ Lösungen zu berechnen. Es zeigt sich, dass in diesem Falle die Potentialdifferenz mit der Konzentration zunimmt, indem dieselbe für eine bellaüfig 9% Lösung 0·014 Volt, für eine 26% Lösung 0·031 Volt beträgt. Mithin müsste in grösserer Verdünnung ein Minimum bestehen.

Auch die Angaben <u>Saxén's</u> lassen sich bei Benützung anderweitiger Bestimmungen von 6 und η in analoger Weise verwerten.

Dass schon sehr geringe Zusätze von Elektrolyten unter Umständen einen grossen Einfluss auf die elektromotorischen Erscheinungen ausüben, erwiesen die in § 33 erwähnten Versuche von C. Zakrzewski[1)] über Strömungsströme, die durch Wasser oder wässerige Lösungen von $AgNO_3$ in versilberten Glasröhren erzeugt wurden. Es zeigte sich, dass in Lösungen von über $\frac{1}{3000}$ normaler Konzentration der Strömungsstrom der Wasserbewegung entgegengesetzt ist, dass also die Flüssigkeit in stärker konzentrierten Lösungen gegenüber der Wand negativ geladen ist. Dagegen verhielten sich konzentrierte Ag_2SO_4 und $AgCH_3CO_2$ Lösungen wie reines Wasser.

§ 49 [Perrin's Versuche]. Eine grundlegende systematische Untersuchung dieser Verhältnisse verdankt man Perrin.[2)] Er benützte hiezu einen Apparat, dessen Hauptteil ein U Rohr mit einem zerlegbaren Schenkel war. In dem letzteren wurde aus fein pulverisiertem, mit der Flüssigkeit zu einem Brei verrührten Material ein Diaphragma hergestellt (von ca 10–12 cm. Dicke), und mittels beiderseits eingeschmolzener Elektroden wurde ein Spannungsgefälle, meist 10 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm.}}$, erzeugt. Die elektroosmotische Überführung der das ganze Gefäss ausfüllenden Flüssigkeit machte sich an dem Vorrücken des Meniskus in einer seitlich fast horizontal angebrachten Kapillare kenntlich, die in $0{\cdot}01\ cm^3$ eingeteilt war. Nach Formel (23) ist das in einem gegebenen Zeit-Intervall überführte Volumen von den Dimensionen des Diaphragma unabhängig und proportional dem Koeffizienten $\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{\eta}$.

Perrin kam vor Allem zu dem Schlusse, dass eine merkliche Überführung bei Anwendung beliebiger Diaphragmen nur bei Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Acetylaceton, Nitrobenzol, stattfindet, dass sie dagegen bei Chloroform, Äther, Petroleum, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff selbst bei 9mal so starkem Potentialgefälle unmerklich ist. Da die Flüssigkeiten der ersten Kategorie alle ein elektrolytisches Ionisationsvermögen besitzen, schliesst Perrin, dass diese Eigenschaft für die Elektroosmose massgebend ist.

Dagegen würden sich die Unterschiede nach den früher genannten Arbeiten ganz auf den Einfluss des Faktors K zurückführen lassen.

---

1) C. Zakrzewski, Krak. Anz. 1900, p. 224; Phys. ZS. 2, 146, 1900.

2) J. Perrin, Journ. d. chim. phys. 2, 601, 1904; 3, 50, 1905.

§50) [Einfluss der H und OH-Ionen]. Nun ging Perrin an die Untersuchung der verschiedensten verdünnten wässerigen Lösungen. Es zeigte sich vor Allem, dass schon ausserordentlich geringe Zusätze ~~Mengen~~ von Säure oder Alkali den Sinn der Elektroosmose durch ein Kohlediaphragma positiv oder negativ machen, und ähnlich verhielten sich auch Diaphragmen aus anderen Stoffen. Schwach saure Lösungen geben positive Überführung (gegen die Kathode zu), schwach alkalische im entgegengesetzten Sinne, wenn Diaphragmen von folgenden Stoffen angewendet wurden: Al_2O_3, Cr_2O_3, CoO, NiO, ZnO, CuO, $ZnCO_3$, ZnS, $BaSO_4$, $AgCl$, $CrCl_3$, C, S, B_2O_3, Carborundum, Naphtalin, Salol, Gelatine.

Die quantitativen Angaben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; dabei ist ~~die Konzentration~~ in der ersten Reihe die Substanz des Diaphragma, in der zweiten und dritten die Konzentration (in gr.-Molekülen pro Liter) und Art der Lösung, in der vierten das pro Minute überführte Flüssigkeitsvolum (in mm³) angegeben. Das vorgesetzte Zeichen bedeutet den Sinn der Elektroosmose, also zugleich auch das Zeichen der Ladung der Flüssigkeit.[1]

Vg. 20.
Vg. 21.

Substanz	Konzentration	Lösung	Volum
Al_2O_3	0·002	HNO_3	−110
	0·0004	HCl	−70
	0·002	NaOH	+55
	0·004	NaOH	+90
$C_{10}H_8$ (Naphtalin)	0·02	HCl	−38
	0·01	HCl	−39
	0·001	HCl	−28
	0·0002	HCl	−3
	0·0002	KOH	+29
	0·001	KOH	+60
	0·02	KOH	+60
$CrCl_3$	0·001	HCl oder HBr etc.	−95
	0·002	KOH, LiOH etc.	+85
AgCl	0·002	HCl	−30
	0·002	KOH	+85
$BaSO_4$	0·002	HCl	−9
	0·004	KOH	+7
B_2O_3	Gesättigte Lösung mit Spur HCl		−2
	"	" neutral	+10
S	0·02	HCl	−22
	0·001	HCl	0
	0·002	KOH	+65
	0·02	KOH	+92
Salol	0·02	HCl	−18
	0·002	HCl	0
	0·0001	HCl	+10
	0·0025	KOH	+50
	0·02	KOH	+65
Carborundum	0·02	HCl	−10
	0·008	HCl	0
	0·002	HCl	+15
	0·000	H_2O	+50
	0·0002	KOH	+60
	0·002	KOH	+105
Gelatine	0·02	HCl	−22
	0·01	KOH	+35
Cellulose	0·033	HCl	0
	0·002	HCl	+20
	0·002	KOH	+70

Jodoform diaphragmen geben immer positive Überführung, auch in 0·033 HCl Lösungen.
Leider war die Stromstärke nicht gemessen worden, so dass sich die absoluten Werte $(\varphi_i - \psi_a)$

1) Bei Perrin sind die Zeichen umgekehrt, da er mit denselben den Ladungssinn der Wand bezeichnet

nicht berechnen lassen; die Zahlen der vierten Reihe sind also nur ein (sehr ungefähres) Mass der Relativwerte der Potentialdifferenz. Auch ist Glas nicht untersucht worden, so dass man die Zahlen auch nicht an die mit Glas kapillaren von anderen Beobachtern gewonnenen Werte anschliessen kann.

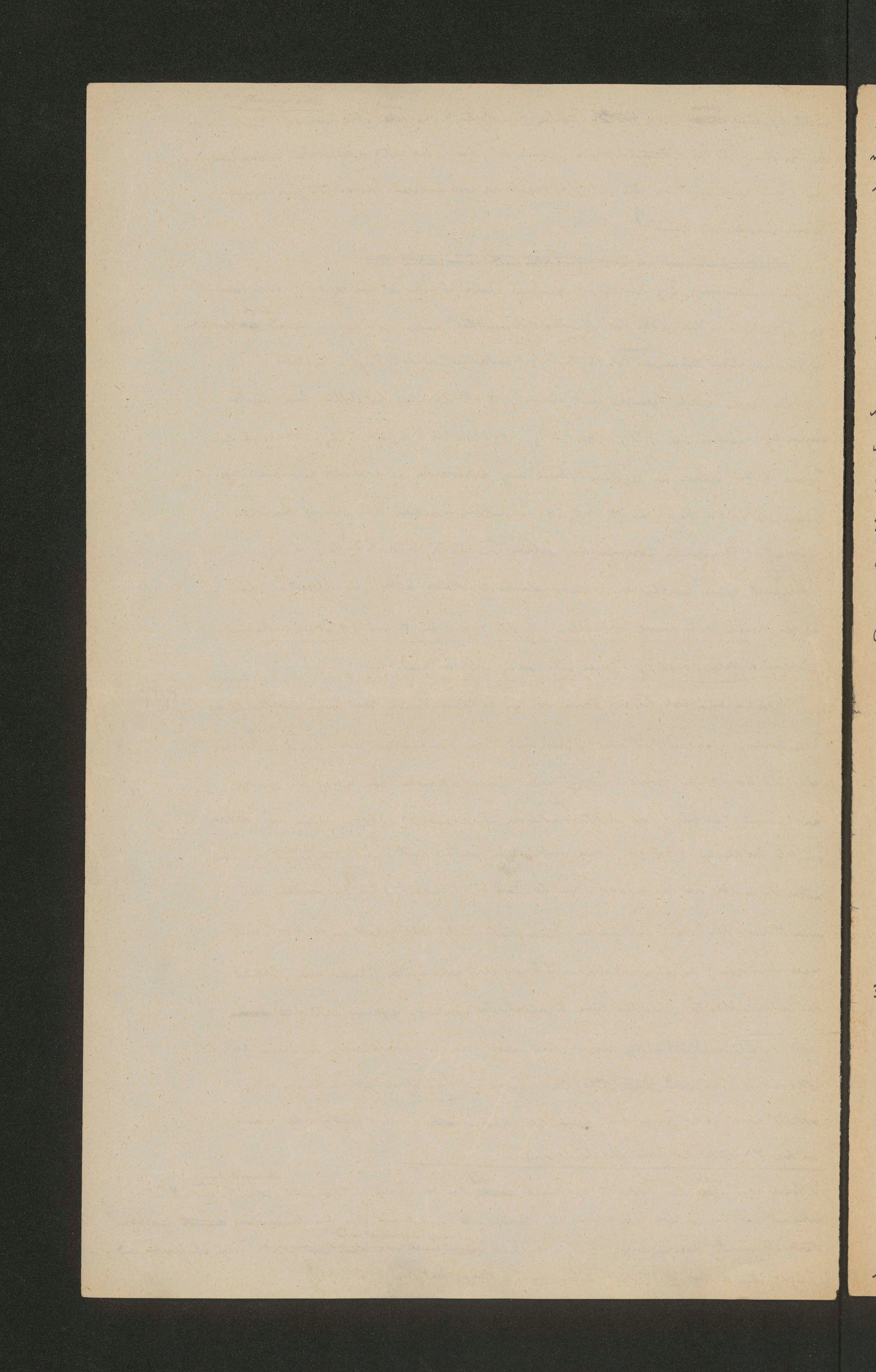
~~Charakteristisch sind die auf Naphtalin und Carborundum bez~~

Ein gemeinsamer Zug dieser verschiedenen Beobachtungen ist die rasche Veränderlichkeit des Potentials in der Nähe des Neutralitätspunktes, dagegen würde es scheinen, als ob derselbe in konzentrierten Lösungen einen konstanten Wert zustreben würde (Vergl. Naphtalin).

Da Perrin durch Versuche mit einem $CrCl_3$-Diaphragma feststellte, dass Zusätze einwertiger Säuren wie HCl, HBr, HNO_3, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, CCl_3COOH in gleicher Weise wirken, indem sie negative Überführung hervorrufen, andererseits dass einwertige Basen, wie KOH, $NaOH$, $LiOH$, NH_4OH, sämmtlich positive Überführung bewirken, während 0·01 normale Lösungen von Salzen wie $NaBr$, KBr, KJ, NaJ, KNO_3, überhaupt keine merkliche elektroosmotische Wirkung haben, so schliesst er, dass es bei dieser Erscheinung vor Allem auf den Gehalt an H und OH Ionen ankommt, während andere einwertige Ionen sehr wenig wirksam sind.

Nun zeichnen sich diese Ionen vor den anderen durch ihre grosse elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit aus, daher sind ihre Dimensionen wahrscheinlich kleiner als jene der übrigen Ionen. Perrin meint, einen Gedanken von Langevin weiter ausführend, dass dies ihre elektroosmotische Wirksamkeit erkläre; denn die Schwerpunkte der kleinen +H, −OH Ionen werden beim Contact mit einer festen Wand derselben näher stehen als dies für grössere Ionen der Fall ist. Daher wird für die Ladung der unmittelbar der Wand anliegenden Flüssigkeitsschicht der Gehalt an H, OH Ionen massgebend sein: in einer alkalischen Lösung wird sie negativ geladen sein, während die weiter entfernten Schichten eine äquivalente positive Ladung enthalten, und die Flüssigkeit wird infolge dessen eine normale Überführung im Sinne des Stromes erfahren. Dass Wasser in Glasröhren sich in dieser Weise verhält, rührt nach Perrin eben davon her, dass es durch Hydrolyse des Glases an der Oberfläche desselben alkalisch wird.[1]

[1] Auch sonst würde das Verhalten des Glases mit den von Perrin untersuchten Stoffen übereinstimmen, denn es ist bekannt, dass die positive Überführung des Wassers (in Contact mit Glas) bei Ansäuerung derselben stark abnimmt, dagegen durch Zusatz von KOH nur wenig vergrössert wird (Vergl. z. B. A. Coehn und U. Raydt, Ann. d. Phys. 30, 793, 1909; A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.)



§ 51). [Einfluss mehrwertiger Ionen] Hierauf geht Perrin zur Untersuchung des Einflusses mehrwertiger Ionen auf diese Erscheinungen über. Es zeigte sich dass die Elektrosmose einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung durch ein $CrCl_3$ Diaphragma viel geringer war als für Lösungen einwertiger Säuren. Dagegen war die Elektrosmose einer alkalischen Lösung ganz unabhängig von einem eventuellen Gehalt an K_2SO_4. Perrin schliesst also, dass das zweiwertige Ion SO_4^{--} die Wirkung des entgegengesetzten Ions H^+ paralysiert, aber jene des gleichnamigen Ion OH^- nicht verstärkt.

Diese Bemerkung verallgemeinert er sodann durch Beobachtung einer grösseren Anzahl gemischter Lösungen und schliesst allgemein: Handelt es sich um eine Flüssigkeit, welche der Wand eine Ladung von gewissem Zeichen erteilt, so vermindert sich diese Ladung bedeutend infolge Zusatz eines mehrwertigen Ions vom entgegengesetzten Zeichen; mitunter kann sogar Umkehr des Ladungssinnes eintreten. Dabei wächst der Einfluss der Ionen sehr stark mit deren Wertigkeit.

Aus dem Zahlenmaterial seien nur einige Beispiele angeführt, die sich auf ein $CrCl_3$ Diaphragma beziehen:

1). Zweiwertiges Anion SO_4^{--}

Lösung	Zusatz	
0·005 KOH		+84
0·005 KOH	0·002 H_2SO_4	+84
0·001 HNO_3		−85
0·001 H_2SO_4		−21
0·001 HCl		−86
0·001 HCl	0·0002 $KHSO_4$	−25
0·001 HNO_3		−88
0·001 HNO_3	0·001 $MgSO_4$	−23
0·001 HNO_3	0·01 $CdSO_4$	−4

2). Vierwertiges Anion $FeCy_6^{----}$

Lösung	Zusatz	
0·001 HCl		−86
0·001 HCl	0·0005 K_4FeCy_6	−1·5

3). Zweiwertiges Kation Ca^{++}

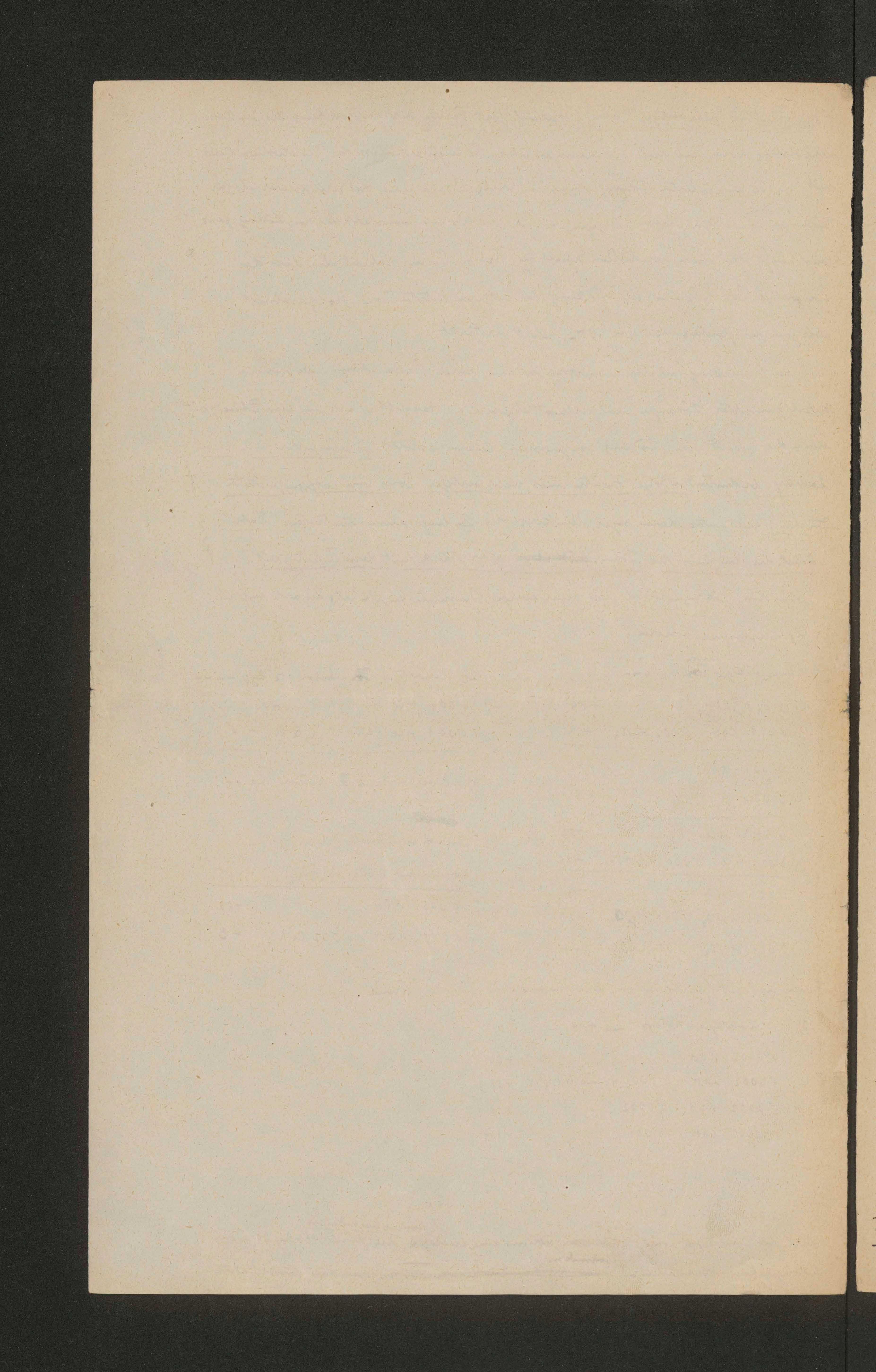
Lösung	Zusatz	
Schwach angesäuertes Wasser:		−41
dasselbe mit	0·002 $Ca(NO_3)_2$	−41·5
0·005 KOH		+86
0·005 KOH	0·002 $Ca(NO_3)_2$	−6

Ferner ein mit dem Karborundum Diaphragma ausgeführter Versuch:

3). Dreiwertiges Kation La^{+++}

Lösung	Zusatz		
0·0002 KOH			+60
0·0002 KOH	0·00004	$La(NO_3)_3$	+58
0·0002 KOH	0·0002	"	+18
0·0002 KOH	0·001	"	+0·7
H_2O	0·001	"	−5
0·001 HCl	0·001	"	+0·2
0·002 HCl	0·001	"	−2

Auch einwertige Ionen üben übrigens einen analogen Einfluss aus, indem sie die durch H oder OH Ionen hervorgerufenen Erscheinungen behindern



nur müssen sie in weit grösseren Mengen zugesetzt werden als mehrwertige Ionen, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:

$CrCl_3$-Diaphragma;	0·002 KOH	+105
	0·002 KOH 0·1 NaBr	+24
	0·002 HCl	−100
	0·002 HCl 0·1 KBr	−35

Freundlich[1] extrapolirt nach Perrin's Angaben die Konzentrationen (in Millimol pro Liter) der verschiedenwertigen Elektrolyten, welche zu einer schwach sauren, resp. alkalischen Flüssigkeit zugesetzt werden müssen, um deren Überführung gerade auf die Hälfte herabzusetzen:

Karborundum in schwach alkal. Lösung		Chromchlorid in schwach saurer Lösung	
NaBr	0·05	KBr	0·06
$Ba(NO_3)_2$	0·002	$MgSO_4$	0·001
$La(NO_3)_3$	0·0001	$K_3Fe(Cy)_6$	0·0001

Die Zahlen illustriren wohl am besten den Einfluss der Wertigkeit; sie dürfen jedoch nicht verallgemeinert werden, da die Verhältnisse je nach der Art des angewandten Diaphragma und der Konzentration der Grund-Lösung verschieden sein können.

Was nun die Erklärung dieses Einflusses der zugesetzten Ionen anbelangt, so meint Perrin, dass dieselben durch die entgegengesetzt geladenen Ionen H oder OH bis an die Wand mitgeführt werden und daselbst deren Ladung compensiren; worauf jedoch der Einfluss der Valenz beruht, versucht er nicht näher aufzuklären.

§ 52). [Vergleich zwischen Perrin's und Coehn's Resultaten] Perrin's Untersuchungen haben unzweifelhaft viel Neues zur Aufklärung der ganzen Frage beigetragen, obwohl gegen einzelne Punkte manche Einwendungen erhoben werden könnten. So z.B. dürften manche der benützten Diaphragmen erhebliches Leitvermögen besitzen, was die Anwendung der Helmholtz'schen Formeln zweifelhaft erscheinen lässt.

Auffallend ist der Contrast zwischen Perrin's und Coehn's Resultaten. Perrin neigt der Meinung zu, dass die Art der Wandsubstanz im Grunde genommen gleichgiltig ist, dass in reinem Wasser ein jeder Stoff ~~und~~ neutral sei, und dass die Ausnahmen hiervon auf sekundären Einflüssen, insbesondere auf einem gewissen Grad von Löslichkeit der Wandsubstanz (z.B. Glas), beruhen.

Nach Coehn hingegen wäre die Dielektricitätskonstante der Wand und der Flüssigkeit für das Zeichen der Doppelschicht massgebend. Es wäre wohl möglich, dass sich beide Anschauungen bis zu einem gewissen Grade vereinigen lassen, dass nämlich ~~dass~~ für reine Flüssigkeiten die Ansicht Coehn's die richtige ist, wiewohl sonst der enorme Einfluss der Konzentration der H und OH Ionen, sowie der Wertigkeit anderer Ionen, durch Perrin sowie auch andere Forscher heute als sichergestellt zu betrachten ist.

Trotzdem verbleiben dann noch zahlreiche Widersprüche zwischen beiden Untersuchungen, deren Aufklärung dringend erwünscht ist. So konnte Perrin bei gewissen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Chloroform) keine Überführung constatiren, bei denen andere Beobachter (Quincke, Coehn) solche deutlich wahrnahmen. Andererseits scheint Coehn's Regel mit jenen Beobachtungen Perrin's in Widerspruch zu stehen, denen zufolge reines Wasser in ~~Tonerde~~ Aluminiumoxyd,[2] Chromchlorid, Baryumsulfat-Diaphragmen negative

1) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 238.

2) Für ~~reines~~ Wasser in Berührung mit Tonerde ist positive Überführung sichergestellt (Wiedmann, Quincke, Cruse u.A.)

Überführung zeigen sollte. Oder sollten diese Stoffe ein grösseres K besitzen als Wasser?

§ 53) [Andere Versuche über Einfluss der Konzentration wässeriger Elektrolyte, Cameron u. Öttinger, V. d. Ven, Riéty]. Quantitative, mit Perrin's Schlüssen übereinstimmende Resultate haben in einem bestimmten Falle Cameron u. Öttinger[1] bei Versuchen über Strömungsströme erhalten. Die mit verdünnten wässerigen Lösungen von HCl, CH_3COOH, NH_4OH, KOH, KCl in Glaskapillaren ausgeführten Messungen gaben sehr schwankende Resultate, jedoch deutlich höhere in alkalischen als in sauren Lösungen.

Im Mittel nehmen die Verfasser als Wert des Potentialsprungs für $\frac{1}{5000} - \frac{1}{2500}$ normale saure Lösungen den Wert 4 bis 4·5 Volt, für alkalische 5·5 Volt an. Dabei benützen sie jedoch die Formel (22), ohne den Factor K einzuführen. Wird derselbe in der angegebenen Weise corrigiert, so folgt daraus für Glas-alkalische Lösung: $\varphi_i - \varphi_a = + 0·069$ Volt, für Glas-saure Lösung $\varphi_i - \varphi_a = + 0·050$ Volt. Hierauf kommen wir in § 70 noch zurück.

Auf Salz-Lösungen von stärkerer Konzentration [ca. 0·1 – 1 norm.] beziehen sich die elektroosmotischen Überführungsversuche von V. d. Ven.[2] Derselbe findet, dass die durch Tondiaphragmen überführte Lösungsmenge proportional ist dem Verhältnis der Stromstärke zu der pro Volum-Einheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Salz. Da bei diesen Lösungen das spezifische Leitvermögen mit einiger Annäherung proportional ist der Konzentration, dividiert durch die Zähigkeit der Lösung, würde aus Formel (23) folgen, dass die Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ in diesen Versuche von der Konzentration ziemlich unabhängig ist. Allgemeine Bedeutung dürfte jedoch jener Satz wohl kaum besitzen. [Vergl. § 48, 50]. Interessant ist, dass die Sulfate von Eisen, Nikel, Zink, Kupfer positive, dagegen die Chloride und Nitrate derselben Metalle negative Überführung aufweisen.

Konzentrationen mittlerer Grössenordnung verwendete Riéty[3] in seinen im § 30 erwähnten Versuchen über Strömungsströme, die durch $CuSO_4$-Lösungen in Glaskapillaren erzeugt wurden. Aus den Angaben dieses

[1] A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909. —

[2] E. Van d. Ven, Arch. Musée Teyler, (2) 8, 93, 199, 363, 390, 489 (1902/3), 9, 97, 217, 573 (1904/5); 11, 185 (1908). Versuche über elektrische Osmose durch Tondiaphragmen wurden ferner ausgeführt von: Frazer u. Holmes, Am. Chem. Journ. 36, 28, 1907; 40, 319, 1908. Darnach sollte die Osmose von 0·001 norm. Lösungen der Nitrate von K, Na, NH_4, Li, Cs, Rb, Ca, Ba, Sr im umgekehrten Verhältnis stehen zur Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch seine Wertigkeit.

[3] L. Riéty, C. R. 152, 1375, 1911.

Versuches ergeben sich nach Formel (22) die in der folgenden Tabelle als $\varphi_i - \varphi_a$ angegebenen Potentialsprünge:

Konzentr. $\frac{gr}{Liter}$	Normal.	E/P	$1/6 \cdot 10^4$	$\varphi_i - \varphi_a$
20	1/8	0·00019	62·2	0·0017
10	1/16	0·00035	36·8	0·0018
5	1/32	0·00060	20·6	0·0017
2·5	1/64	0·00079	12·5	0·0014
2	1/80	0·0012	10·1	0·0017
1·25	1/128	0·0025	6·8	0·0029
1	1/160	0·0071	5·9	0·0058

Es würde also folgen, dass der Potentialsprung in verdünnter Lösung von der Konzentration abhängt und zwar mit Zunahme derselben rasch kleiner wird, jedoch in konzentrierteren Lösungen hiervon unabhängig wird, was mit den für Tondiaphragmen erhaltenen Resultaten V. Dottler's übereinstimmen würde.

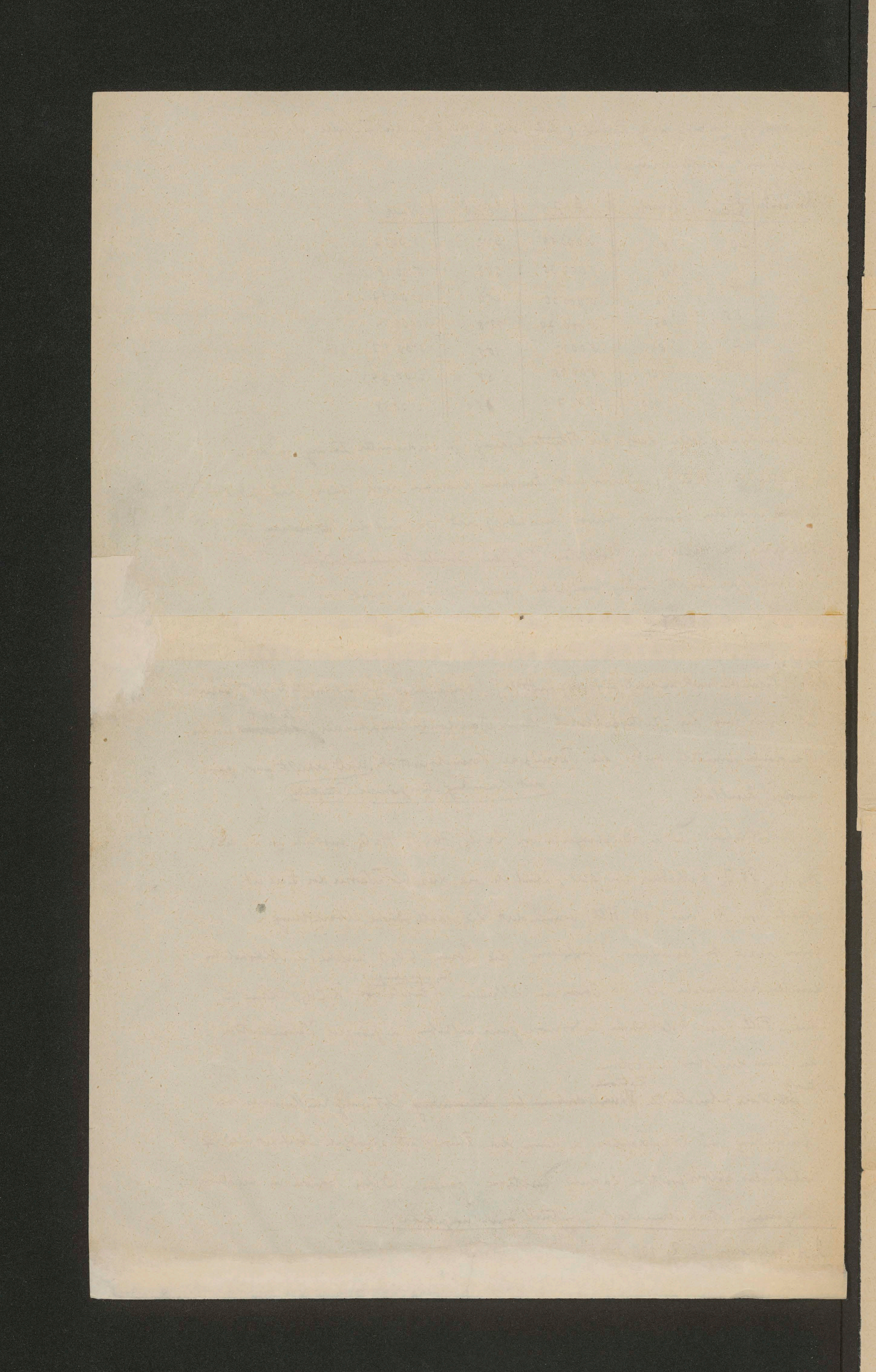
Der auf konzentrierte Lösung bezügliche Grenzwert würde somit nur cca. $\frac{1}{30}$ des Normalwertes für reines Wasser betragen.

Von Nichtelektrolyten scheinen bisher nur Zuckerlösungen genauer untersucht worden zu sein. Vergl. Öttinger §29 (Nachtr. §54). [Versuche mit anderen Lösungsmitteln]. Von anderen Lösungsmitteln als Wasser ist bisher nur der Methylalkohol durch Baudouin[1] eingehender studiert worden. Baudouin benützte hierbei die Perrin'sche Versuchsmethode, (und erhielt auch ganz analoge Resultate mit Anwendung etwas grösserer Potentiale).

Methylalkohol wird in Diaphragmen von $CrCl_3$, $PbSO_4$, MnO_2 anodisch, in S, SiO_2, As_2S_3, PbI_2 kathodisch überführt, ähnlich wie dies bei Wasser der Fall ist. Zusatz von H Ionen (z.B. HCl) vermindert die kathodische Überführung. Ebenso wirken bei anodischer Überführung die Ionen CH_3O, welche in Alkoholaten dieselbe Rolle spielen wie OH Ionen in Alkalien. (Ein sehr geringer Zusatz von KCH_3O kann in diesem Falle die elektrische Endosmose ganz aufheben, in grösserer Konzentration den Sinn derselben umkehren.)

Zusatz polyvalenter Kationen übt wenig Einfluss aus bei Anwendung von Diaphragmen, in denen die Flüssigkeit anodisch überführt wird, welche also selber positive Ladung besitzen; dagegen wird die Osmose in negativen Diaphragmen stark vermindert, eventuell auch umgekehrt.

1) A. Baudouin C.R. 138, 898, 1165, 1904.



In analoger Weise wirken polyvalente Anionen auf positive Diaphragmen.
(Nicht dissociierter Stoffe (Zusätze), wie Benzol, Naphtalin, Menthol, Kampher, üben keine merkliche Wirkung aus.

Endlich ist noch eine Beobachtung von Ascoli[1] zu erwähnen, welcher bei Anwendung eines Diaphragma aus Al_2O_3 für flüssiges Ammoniak schwache anodische Überführung constatirte. Wenn in der Flüssigkeit Natrium aufgelöst war, so trat Elektroosmose im umgekehrten Sinne, und in viel stärkerem Masse auf. Perrin sieht dies als eine Bestätigung seiner Betrachtungen an, da flüssiges Ammoniak (K = 22) ein gut ionisirendes Lösungsmittel ist.

[1] M. Ascoli, C.R. 137, 1253, 1903.

[Nachtrag] In einer unlängst publizirten Arbeit[3] hat Grumbach mittels der Methode der Strömungsströme (durch Glascapillaren) die Abhängigkeit des elektrischen Momentes der Doppelschicht einer 0·001 norm. KCl Lösung von der Natur des Lösungsmittels untersucht. Insbesondere handelte es sich ihm um die Änderung des Wertes $K(\varphi_i - \varphi_a)$, welche eintritt wenn anstatt reinen Wassers (wässrige) Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-Alkohol oder Phenol als Lösungsmittel verwendet werden. Als Beispiel sei eine auf Methylalkohol bezügliche Tabelle angeführt, in welcher x die Anzahl Mole Alkohol pro 1000 cm³ Lösung, y die relativen Werte der Grösse $K(\varphi_i - \varphi_a)$ bedeutet:

x	0	0·542	0·672	1·00	1·45	2·00	3·11
y	1	0·948	0·937	0·901	0·874	0·869	0·693

Grumbach findet, dass man für verdünnte Lösungen annähernd eine Curve von der Gestalt $1 - y^2 = \lambda x^n$ erhält, und bringt dies in Zusammenhang mit theoretischen, auf Grund der Adsorptionstheorie entwickelten Speculationen.

[3] A. Grumbach, Journ. d. phys. 2, 283, 385, 1912; Ann. chim. phys., 24, 433, 1911

II. Ergebnisse der Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen.

§ 55). [Allgemeines]. Seit den Beobachtungen von Barus u. Schneider,[1] Linder u. Picton u. A. war es bekannt, dass in kolloidalen Lösungen von Arsensulfid, Tonerde u. dergl., durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird, die gelöste Substanz in der Richtung des Stromes (resp. in umgekehrter Richtung) wandert, und Coehn[2] hat wohl zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass diese Erscheinung mit der kataphoretischen Überführung kleiner suspendirter Teilchen, wie sie Quincke § 6 beobachtet hat, identisch ist. Nachdem es heute ausser Zweifel steht, dass die sogenannten kolloidalen Lösungen aus feinen suspendirten Teilchen bestehen, können wir diese Erscheinung und die daran geknüpften Untersuchungen ohne weiters hier einordnen.

Allerdings fallen die meisten dieser Versuche insofern ausser den Rahmen der üblichen Theorie der Elektroosmose und Kataphorese, als sich diese eigentlich nur auf isolirende Wände bezieht. Der einzige theoretisch einwandfreie Weg, die (elektroosmotischen) Potentialdifferenzen an der Oberfläche von Zellen zu bestimmen, wäre die Beobachtung der

[1] C. Barus u. E. A. Schneider, Z.S. f. phys. Chem. 8, 278, 1891. — H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61, 148, 1892. — [2] A. Coehn, Z.S. f. phys. Chem. 4, 62, 1897. Coehn will den Begriff der kataphoretischen Wanderung sogar auf Rohrzuckerlösungen ausdehnen: Z.S. f. Elektrochem. 15, 652, 1909. Siehe sonst noch Beobachtungen von W. Spring, Bull. d. Belg. 35, 780, 1898; ibidem 1899 p. 174; Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas, 23, 155, 1904.

Elektrosmose oder der Strömungsströme in Kapillarröhren, da hier der Strom entlang der Oberfläche verläuft. Derartige Versuche sind aber (mit Ausnahme § 33, 48) bis heute nicht ausgeführt worden.

Ob dagegen bei Versuchen, wo Diaphragmen aus leitenden Stoffen angewendet werden (Quincke, Perrin) oder wo es sich um Kataphorese suspendierter Metallteilchen handelt (Burton u. A.) tatsächlich die durch Formeln (23) und (26) dargestellten elektrosmotischen Erscheinungen rein zum Ausdruck kommen, ist von vornherein sehr zweifelhaft.

Dass insbesondere die Kataphorese leitender Teilchen in derselben Weise vor sich gehen solle wie jene von Nichtleitern, erscheint vom Standpunkt der Theorie ganz merkwürdig, denn an der Oberfläche eines solchen gut leitenden Körperchens sollten ja die elektrischen Kraftlinien beinahe senkrecht stehen, so dass nur verschwindend kleine Tangentialcomponenten auf Verschiebung der Doppelschichte hinarbeiten würden. Allerdings wäre es wohl möglich, dass die Polarisation den Stromdurchgang an der Grenzfläche Metall-Lösung vollständig verhindert, so dass sich das Teilchen verhält wie ein Nichtleiter; dann wäre es aber sehr wahrscheinlich, dass sich hier infolge Polarisationserscheinungen, Konzentrationsänderungen u. dergl. störende Nebenwirkungen geltend machen.[1]

Damit also die aus solchen Versuchen betreffs der Doppelschichte $\varphi_i - \varphi_a$ gezogenen Folgerungen als sichere Tatsache betrachtet werden können, erscheint es durchaus erforderlich, dass durch vergleichende Versuche mit Kapillarröhren die Berechtigung der kataphoretischen Methode für leitende Substanzen nachgewiesen wird.

Es schien uns nötig, auf diesen wichtigen Umstand hinzuweisen, welcher meistens stillschweigend übergangen wird. Mit diesem Vorbehalt wollen wir uns im Folgenden der üblichen Anschauungsweise anschliessen.

§ 56). [Qualitative Beobachtungen] In Bezug auf den Sinn der Kataphorese schliessen sich die Beobachtungen von Linder u. Picton jenen von Quincke, die an grösseren Teilchen angestellt waren, insofern an, als sie z.B. für Schellack, Mastix, Stärke, Anilinblau, Arsentrisulfid, Indigo, Kieselsäure, Schwefel in Wasser anodische Überführung constatiren, doch finden sich auch einige Substanzen mit kathodischer Kataphorese, nämlich Eisenhydroxyd, Hämoglobin, Hoffmannsviolett,

1) Vergl. z.B. die eigentümlichen von Christiansen beobachteten Bewegungserscheinungen an polarisierten Quecksilbertropfen, Ann. d. Phys. 12, 1072, 1903.

Magdala Roth, Methylviolett, Rosanilinhydrochlorid. Nach Burton u. A. wurden auch die Hydroxyde anderer Metalle, wie Kupfer, Wismut, Blei, zur Kathode überführt, während edle Metalle wie Silber, Gold, Platin zur Anode wandern.

Schmauss zeigte[1], dass kolloidales Eisenhydroxyd, je nach der Herstellungsart, in zweierlei Form vorkommt, als grünes, kathodisch wanderndes $Fe(OH)_2$ und als rotgelbes, anodisch wanderndes $Fe_2(OH)_6$. [Bezüglich weiterer Details des heute sehr angewachsenen qualitativen Beobachtungsmaterials auf Kataphorese verschiedener Stoffe sowie des Zusammenhanges dieser Erscheinungen mit der Chemie der Kolloide: Siehe die Litteraturzusammenstellungen in: A. Müller, Allgem. Chemie d. Kolloide, Leipzig 1907; Wo. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie, 2. Aufl. Dresden 1911; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909.]

§ 57). [Vervollkommnung quantitativer Messungsmethoden]. Quantitative Messungen der kataphoretischen Geschwindigkeit sind zuerst von Linder u. Picton[2] für eine Lösung von Arsentrisulfid angestellt worden. Später haben Whitney u. Blake[3] die Sache genauer untersucht. Sie verwendeten eine mit der kolloidalen Lösung angefüllte, vertikale, beiderseits mit Membranen von Goldschlägerhaut verschlossene Glasröhre (30–50 cm lang, ca 2.5 cm breit); die Elektroden befanden sich ausserhalb der Membranen, in Leitfähigkeitswasser; bei Einschaltung einer Akkumulatorenbatterie bewegte sich das Kolloid (Gold) in der Richtung gegen die Anode zu, so dass sich die Bewegung der Grenzfläche zwischen reiner Flüssigkeit (an der Kathode) und der gefärbten Lösung genau verfolgen liess.

Diese „makroskopische" Beobachtungsmethode ist jedoch nicht sehr zuverlässig, da die Ergebnisse zeitlichen Veränderungen unterliegen. Teilweise rührt dies davon her, dass die Leitfähigkeit der Lösung erheblich grösser ist als jene der darüber liegenden klaren Flüssigkeit; dies bedingt in der letzteren einen steileren Potentialabfall. Whitney u. Blake erklären damit überhaupt das Bestehen der scharfen Trennungsfläche zwischen beiden Teilen, indem die zurückbleibenden Teilchen infolge desselben mit vermehrter Geschwindigkeit nachgeschoben würden. Das ist allerdings richtig, andererseits bemerken wir, dass ohnehin nach Formel (26) alle Teilchen ohne Rücksicht auf Grösse und Gestalt mit gleicher Geschwindigkeit wandern sollten; etwaige Unterschiede müssten sich sonst in der Entstehung von lokalen Ungleichförmigkeiten der Teilchenzahl innerhalb der Lösungssäule zu erkennen geben.

Eine andere Störung der Gleichförmigkeit der Bewegung tritt meistens auf, nachdem die Grenzfläche ein Drittel der Röhrenlänge zurückgelegt hat, indem sie sich von da an merklich langsamer bewegt. Dies dürfte wahrscheinlich auf eine von der

---

[1] A. Schmauss, Phys. ZS. 6, 506, 1905

[2] H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71, 568, 1897.

[3] W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904.

Anode ausgehende elektrolytische Konzentrationsänderung zurückzuführen sein.

Überhaupt treten in der Nähe der Elektroden oft ganz abnormale Vorgänge auf, zweifellos infolge Konzentrationsänderungen, namentlich durch Wanderung der H, OH Ionen.[1]

Eine bequeme Versuchsanordnung, mit Benützung eines U Rohres, bei der auch das möglicherweise Fehlerquellen involvierende Zusammendrücken und Ablagern des suspendierten Kolloids vermieden wird, beschreibt Burton[2]. Dabei wird der Mittelwert der in den beiden Schenkeln des U Rohres gemessenen Geschwindigkeiten als richtig angenommen.

Derselbe Autor weist auch auf eine andere Fehlerquelle hin, nämlich den Gehalt an gelösten Elektrolyt in der kolloidalen Lösung, welcher die kataphoretische Geschwindigkeit beeinflusst. Dies zeigt sich in der Abhängigkeit derselben von der Leitfähigkeit der Lösung. So gibt Burton für kolloidales Kupfer (wahrscheinlich Kupferhydroxyd) folgende Zahlen:

Leitfähigkeit $\cdot 10^{6}$	:	8·2	7·7	6·5	5·8	4·3	3·1
V $\cdot 10^{5}$	:	24·9	25·4	25·4	25·4	30·4	33·0

Eine andere Fehlerquelle wird von Ridsdale Ellis[3] hervorgehoben: die elektrosmotische Strömung der Flüssigkeit längs der Glaswände und die Rückströmung im Inneren verursachen nämlich eine Deformation der anfangs ebenen Grenzfläche zwischen Emulsion und reiner Flüssigkeit, so dass sie sich gegen die Anode hin ausbaucht (bei anodischer Überführung der Teilchen); es ist dann zweifelhaft, auf welchen Punkt man die Wanderungsgeschwindigkeit beziehen soll. Dieser Einfluss ist besonders in engen Röhren bemerkbar (Siehe § 20). Bei grösseren Stromstärken entstehen auch Strömungen infolge der Erwärmung der Flüssigkeit.

Die meisten vorher erwähnten Fehlerquellen bleiben übrigens ohne Einfluss auf die unmittelbar nach Stromschluss beobachteten Anfangswerte der Geschwindigkeit in genügend weiten Gefässen und in genügender Entfernung von den Elektroden. Daher dürfte diese makroskopische Messmethode, welche sich durch leichte Anwendbarkeit auszeichnet und bei ultramikroskopischen Suspensionen allein anwendbar ist, doch nicht ganz zu verwerfen sein, wie R. Ellis (loc. cit.) meint. Allerdings wird die mikroskopische Methode bei Benützung der in § 20 dargelegten Berechnungsmethoden gewiss eine grössere Genauigkeit ergeben.

1) Siehe z. B. Picton u. Linder, Whitney u. Blake, loc. cit; A. Mayer u. E. Salles, C. R. 146, 826, 1908.

2) E. F. Burton, Phil. Mag. 11, 425, 1906; 12, 472, 1906; 17, 583, 1909; in der Tabelle unten mit (1) (2) (3) bezeichnet.

3) Ridsdale Ellis, ZS. f. phys. Chem. 78, 321, 1911.

§ 58). [Resultate, Einheitliche Stoffe]. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen der kataphoretischen Geschwindigkeit V in reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln, sowie der Werte $\varphi_i - \varphi_a$, die sich daraus unter Annahme der Gültigkeit der Formel (26) ergeben. Das Minuszeichen bedeutet Wanderung zur Kathode.

Flüssigkeit	Substanz	Teilchen-Durchmesser	Temperatur	$V \cdot 10^5$	$\varphi_i - \varphi_a$	Autor
Wasser	Lykopodium	30 μ		25	0·037	Quincke (1861)
	As_2S_3	unter 0·1 μ		22	0·032	Picton u. Linder (1897)
	Quarz	1 μ		30	0·044	Whitney u. Blake (1904)
	Berliner Blau	unter 0·1 μ		40	0·058	"
	Gold	"		40	0·058	"
	Platin	"		30	0·044	"
	Eisenhydroxyd	"		−30	−0·044	"
	Silber	"		33	0·048	Cotton u. Mouton (1906)
	Gold	"	18°	21·6	0·032	Burton (1) (1906)
	Platin	"		20·3	0·030	"
	Silber	"		23·6	0·034	"
	Bismuth (hydroxyd ?)	"		−11·0	−0·016	"
	Blei (hydroxyd ?)	"		−12·0	−0·018	"
	Eisen (hydroxyd ?)	"		−19·0	−0·028	"
	Kupfer (hydroxyd ?)	"	18°	−33·0	−0·048	Burton (3) (1909)
	Silber	"		22·4	0·032	Burton (2) (1906)
	Gold	"		33·0	0·048	"
	Öle	2 μ	25°	48·0 bis 27·0	0·063 bis 0·035	Ridsdale Ellis (1911)
	Anilin	"		31·1	0·041	"
	Chloroform	"		10·0	0·013	"
	Gummigutt	"		18·1	0·024	"
	Mastix	"		17·7	0·023	"
	Öl	?		43·0		W. C. Lewis (1909)
Methylalkohol	Blei (hydroxyd ?)	unter 0·1 μ		−22	−0·046	Burton (1) (1906)
	Wismut (hydroxyd ?)	"		−10·2	−0·021	"
Äthylalkohol	Blei (hydroxyd ?)	"		−4·5	−0·024	"
	Zinn (hydroxyd ?)	"		−3·6	−0·019	"
	Zink (hydroxyd ?)	"		−2·8	−0·015	"
Äthylmalonat	Platin	"		2·3	+0·054	"
	Silber	"		1·7	+0·040	"
	Gold	"		1·4	+0·030	"

4 7½ 1½ 3 4 5½

umstellen!

Es ergeben also diese kataphoretischen Messungen tatsächlich Potentialdifferenzen derselben Grössenordnung wie die direkten elektroosmotischen Bestimmungen; sonst ist ein quantitativer Vergleich bei der Dürftigkeit des bisherigen Materials noch nicht ausführbar.

§ 59). [Elektrolytzusätze, isoelektrischer Punkt, qualitative Beobachtungen]. Schon Linder u. Picton (loc. cit.) haben bemerkt, dass die kataphoretische Geschwindigkeit durch Elektrolytzusätze geändert wird, und zwar dass Säuren eine kathodische, Alkalien eine anodische Überführung begünstigen. Hardy[1] beobachtete dies besonders deutlich an durch Hitze modifiziertem Albumin, welches je nach Säure- oder Alkalizusatz in einem oder andern Sinne wanderte, und bemerkte zugleich, dass Lösungen, welche sich im isoelektrischen Punkt befinden, [d. h. dass deren Teilchen keine Kataphorese aufweisen] sich durch besonders leichte Ausfällbarkeit auszeichnen.

Billiter[2] untersuchte diese Erscheinungen für eine Reihe von Metallen (Pt, Au, Pd, Ag, Hg, Fe) mittelst verschiedener kataphoretischer Versuchsmethoden, wie z. B. Ablenkung von frei aufgehängten in die Flüssigkeit eintauchenden Drähten, Kataphorese kolloidaler Metalllösungen, Erzeugung von kataphoretischen Strömen mittelst fallender Metallpulver u. dergl. Der Zweck seiner Arbeit war jedoch nicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Potentialsprunges ($\varphi_i - \varphi_a$) der Doppelschicht von der Zusammensetzung der Lösung, sondern die Bestimmung der Potentialdifferenz einer gerade elektroosmotisch neutralen Lösung gegen eine 0·1 KCl Kalomelelektrode. Nach Billiter beweist nämlich das Nullwerden der elektroosmotischen Wirkung, dass die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall verschwindet, und dies würde die Bestimmung absoluter Potentiale in der Spannungsreihe der Metalle ermöglichen.

Hier sei als Beispiel eine Beobachtung angeführt, die sich auf Kataphorese einer kolloidalen Platinlösung bezieht, welcher Formaldehyd in wachsenden Mengen zugesetzt wurde. Solange die Potentiale einer in die Lösung eingetauchten platinierten Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode betrugen: 0·16, 0·14 Volt, wanderten die Pt Teilchen zur Kathode, bei 0·13 bis 0·12 Volt war die Bewegung unmerklich, bei 0·11, 0·10, 0·05 Volt wanderten sie zur Anode.

Derselbe Umkehrpunkt 0·12 Volt ergab sich bei Zusätzen anderer Art (wie $KBrO_3$,

1) W. B. Hardy, ZS. f. phys. Chem. 33, 385, 1900; Vergl. auch W. Pauli, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 531, 1906.

2) J. Billiter, ZS. f. phys. Chem. 45, 307, 1903; 48, 513, 542, 1904; 49, 709, 1904; 51, 129, 167, 1905; Ann. d. Phys. 11, 902, 937, 1903; 13, 827, 1904; ZS. f. Elektrochem. 8, 638, 1902; 14, 624, 1908; 15, 439, 1909.

$FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O_2) und übereinstimmende Resultate erhielt Billiter bei Benützung der anderen Versuchsmethoden.

Whitney u. Blake[1] versuchten vergeblich, Billiter's Resultate an kolloidalen Gold- und Platinlösungen zu verifizieren, und schoben die Abweichung der Beobachtungen derselben auf Rechnung eines von demselben behufs Vermeidung von Koagulation angewendeten Gelatinezusatzes. Auch die mittels anderer Methoden ausgeführten Messungen Billiter's sind von verschiedenen Seiten angegriffen worden (Siehe § 68). Diese Polemik richtet sich jedoch nicht gegen die Behauptung, was heute als sicher gilt, dass die elektrosmotische Doppelschicht durch entsprechenden Elektrolytzusatz zum Verschwinden gebracht werden könne, sondern gegen die Annahme, dass diese Erscheinung nur vom elektrischen Potential der Lösung eindeutig abhängt.

§ 60). [Quantitative Messungen von Burton]. Quantitative Angaben über die oben besprochenen Erscheinung hat Burton geliefert, indem er den Einfluss eines Zusatzes von Aluminiumsulfat auf die kataphoretische Geschwindigkeit von Gold, Platin und Kupfer(-hydroxyd ?) in der früher erwähnten Weise genau gemessen hat.

Diese Messungen sind aus dem Grunde interessant, da die erstgenannten Metallteilchen negative Ladungen tragen, dagegen Kupferhydroxyd positive; nach den Erfahrungen Perrin's war also zu erwarten, dass bei ersteren das Alkali Radical, bei letzterem das Säure Radikal die Neutralisation der elektrischen Doppelschicht Ladung bewirken würde, und dass hierbei der Einfluss der Wertigkeit derselben hervortreten müsste.
Diese Vermutung wurde durch die Versuchsresultate, welche wir nachstehend wiedergeben, vollkommen bestätigt. Es bedeutet hierbei: C den Gehalt der kolloidalen Lösung an Metall, in gr. auf 100 cm^3, c die Konzentration der zugesetzten Substanz in Grammen des wirksamen Ions auf 100 cm^3 der Lösung, c_m die Konzentration derselben in ± Gramm-{Kationen / Anionen} pro Liter Lösung, V die beobachtete kataphoretische Geschwindigkeit

Lösung:	C	Zusatz:	$c \cdot 10^5$	$c_m \cdot 10^6$	$V \cdot 10^5$
Gold	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0	0	+22·4
			1·4	+5·1	+7·2
			3·8	14·0	−5·9
			7·7	28·4	−13·8

1) loc. cit. § 57.

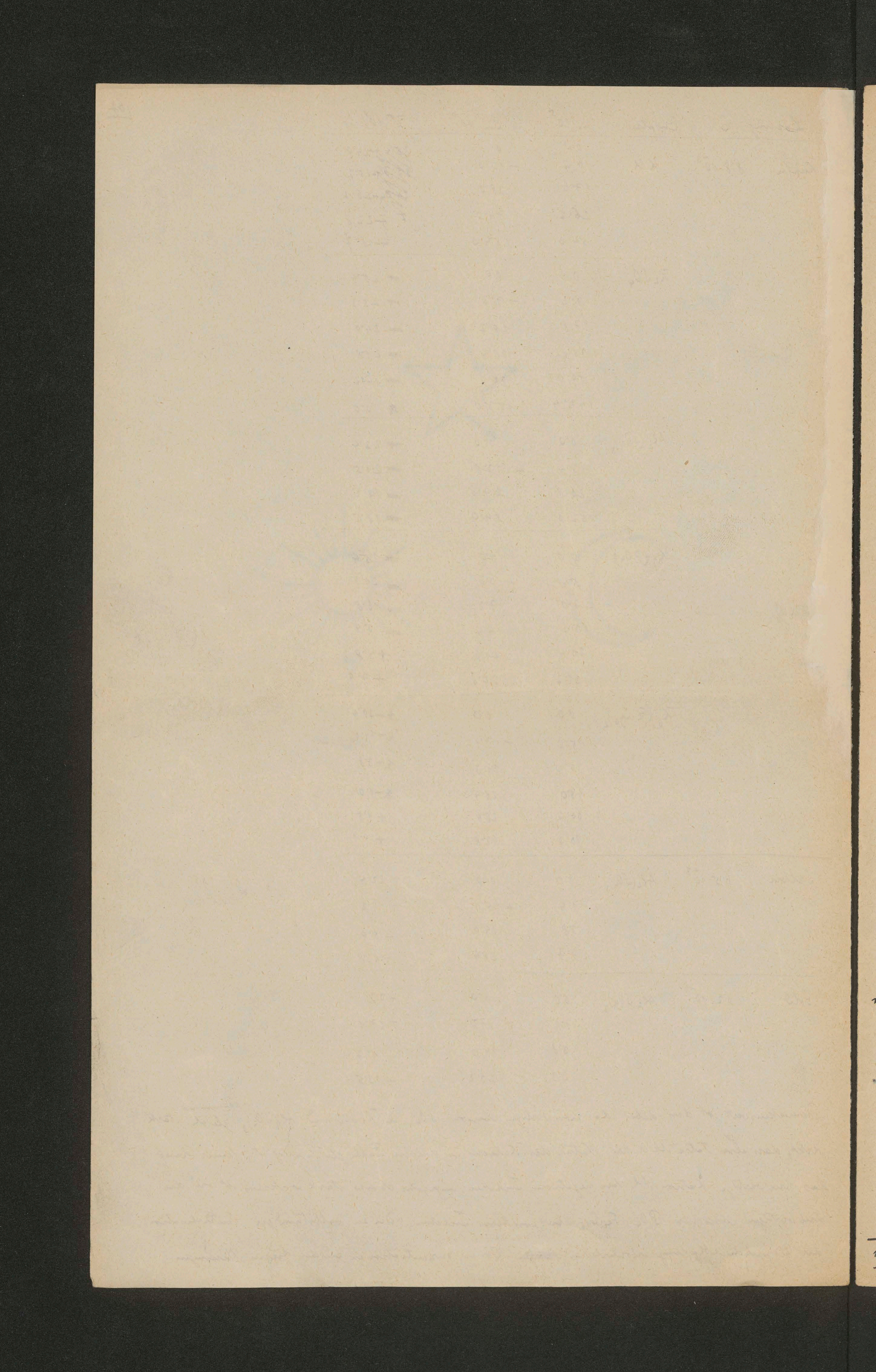
2). loc. cit. § 57.

Lösung	C	Zusatz	c.10^5	Cm.10^6	V.10^5
Kupfer	$8.8 \cdot 10^{-3}$	KCl	0.0	0	−24.9
			6.0	−17.0	−25.7
			17.6	38.0	−26.2
			26.2	74.0	−22.8
			54.6	154.0	−18.7
		K_2SO_4	0.0	0.0	−25.4
			7.2	−7.7	−25.3
			17.8	18.2	−24.0
			35.6	38.4	−21.8
			89.0	96.0	−14.4
			142.4	153.0	0.0
		$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	−22.4
			13.4	−13.8	−21.5
			26.8	27.6	−19.2
			52.0	54.9	−18.5
		$K_3\{PO_4\}$	0.0	0.0	−25.4
			3.4	−3.6	−21.5
			7.0	7.2	−16.8
			13.6	14.4	−3.4
			20.4	21.6	+4.8
			31.2	32.8	+7.9
		$K_6(FeCy_6)_2$	0.0	0.0	−20.4
			15.0	−7.1	−14.0
			30.0	14.3	−3.8
			45.0	21.4	−1.0
			60.0	28.6	+1.5
			90.0	42.8	+9.1
Silber	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	+22.4
			1.4	+5.1	+7.2
			3.8	14.0	−5.9
			7.7	28.4	−13.8
Gold	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	+33
			1.9	+7.0	+17.1
			3.8	14.0	−1.7
			6.3	25.2	−13.5

Zeichen!

P

Bemerkenswert ist, dass dabei das zweiwertige Anion SO_4 in K_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ gleich stark wirkt, dass also tatsächlich die Natur des Kations in diesem Falle gleichgültig ist, ferner dass das dreiwertige Kation Al bei negativen Teilchen ungefähr ebenso stark wirksam ist wie die dreiwertigen Anionen PO_4, $FeCy_6$ bei positiven Teilchen. Die zur vollständigen Neutralisation der Doppelschichtladung erforderlichen ~~[illegible]~~ Ionenkonzentrationen würden diesen Messungen



gemäss betragen:

bei einwertigen Ionen (extrapoliert)	$600 \cdot 10^{-6}$	Gramm-Ion pro Liter
" zweiwertigen "	$150 \cdot 10^{-6}$	
" dreiwertigen "	$15 \cdot 10^{-6}$	

Eine quantitative Vergleichung mit Perrin's Resultaten § 49 ist nicht gut durchführbar, doch ist qualitativ vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Andererseits scheint aber in diesen Fällen, entgegen Perrin's Ansicht die Anwesenheit freier Säure (oder Alkali) nicht erforderlich zu sein, um eine Potentialdifferenz $\varphi_i - \varphi_a$ zu erzeugen, indem sich die Teilchen in der Regel desto rascher bewegen je reiner das angewandte Wasser ist.

§ 61.) [Quantitative Messungen von R. Ellis] Während die bisher besprochenen Messungen sich fast durchwegs auf kolloide Suspensionen von Metallen oder anderen leitenden Substanzen bezogen, hat R. Ellis in einer schon im § 20 zitierten, sehr bemerkenswerten Arbeit[1] die Kataphorese der Tröpfchen von Ölemulsionen studiert. Dies dürfte bisher der einzige genauer untersuchte Fall sein, wo die Leitfähigkeit die Anwendbarkeit der Theorie nicht beeinträchtigen kann; andererseits wäre hier die in § 32 erwähnte Correction infolge Deformierbarkeit der Wand zu berücksichtigen.

Eine Messungsreihe bezog sich auf verschiedene Emulsionen in reinem Wasser, und ergab die in § 58 angeführten kataphoretischen Geschwindigkeiten, welche in Übereinstimmung mit Coehn's Regel sämmtlich anodisch gerichtet waren.

Sodann wurde ein „besonders säurefreies" Öl in Wasser beobachtet, dem kleine Mengen von HCl, oder NaOH zugesetzt waren. Aus den gemessenen kataphoretischen Geschwindigkeiten ergeben sich für die Potentialdifferenzen $\varphi_i - \varphi_a$ an den Grenzflächen Wasser–Öl und Wasser–Glas (welche sich gleichfalls nach dem Verfahren § 20 berechnen lässt) folgende Resultate:

Flüssigkeit	V	$\varphi_i - \varphi_a$ (Wasser–Öl)	$\varphi_i - \varphi_a$ (Wasser–Glas)
0·1 norm. HCl	0·0	0·0	0·0
0·025 " "	0·18	0·0022	0·0022
0·010 " "	0·71	0·0088	0·0025
0·005 " "	1·49	0·0185	0·0125
0·0 H_2O	3·59	0·050	0·064
0·001 " NaOH	5·78	0·072	0·049
0·002 " "	5·44	0·068	0·049
0·01 " "	3·42	0·042	0·029
0·05 " "	1·75	0·022	0·0155

1) Ridsdale Ellis, Zs. f. phys. Chem. 78, 321, 1911.

Die für Wasser-Öl ermittelten Werte, welche in ihrer Abhängigkeit von der Anzahl H und OH Ionen direkt den Verlauf der Curve Fig. 2 dargestellt wurden, entsprechen dem von Perrin studierten Verhalten des Naphtalens und des Karborundum, insofern als die Potentialdifferenz in schwach alkalischer Lösung grösser war, dagegen in saurer Lösung kleiner als in reinem Wasser. Doch gehen sie über die von jenem Beobachter erhaltenen Resultate hinaus, indem sie eine Abnahme des Potentials in grösseren Konzentrationen der alkalischen Lösung darthun, welche Perrin nicht bemerkte. Dagegen wurden negative Werte von $\varphi_i - \varphi_a$ selbst in der 0·1 norm. sauren Lösung noch nicht erreicht.

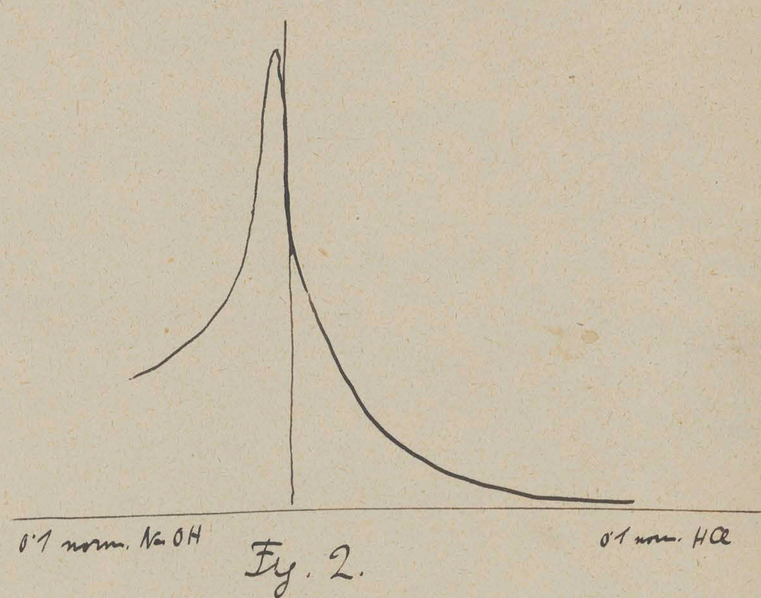


Fig. 2.

Die Absolutwerte der Potentialdifferenzen sind wohl aus dem oben bemerkten Grunde einer gewissen Verbesserung bedürftig, doch ist der allgemeine Charakter der Curve sehr instructiv. Auch die Curve für Wasser-Glas hat einen analogen Verlauf, nur tritt in derselben (wohl infolge zufälliger Versuchsfehler oder der im § 20 berührten Unvollkommenheit der Berechnungsmethode) der Umstand nicht genügend hervor, dass das Maximum von $\varphi_i - \varphi_a$ in eine schwach alkalische Lösung (vielleicht sogar unter 0·001 norm.) fallen dürfte.[1]

III Zusammenhang mit der Stabilität der kolloidalen Lösungen.

§ 62 [Koagulation im isoelektrischen Punkt, direkte Versuche von Hardy, Burton]

Eine ganz eigentümliche Erscheinung ist der Zusammenhang zwischen der aus Versuchen über Kataphorese abzuleitenden Doppelschichtladung und der Stabilität der kolloidalen Lösungen. Wie schon erwähnt, hatte Hardy bemerkt,[2] dass durch Erwärmung modificiertes Hühner-Eiweiss in sauren Lösungen, in denen es kathodisch wandert, wie auch in alkalischen, in denen es sich umgekehrt bewegt, stabil ist, und dass die Ausfällung gerade in dem isoelektrischen Punkte erfolgte, wo die Bewegung Null war. Auf die von Hardy gegebene Erklärung kommen wir im Weiteren zurück.

---

1) Siehe Cameron u. Öttinger, loc. cit. § 53.

2) W. B. Hardy, Z. f. phys. Chem. 33, 385, 1900; Proc. Roy. Soc. 66, 110, 1900.

Aus dem äusserst umfangreichen, seitdem von zahlreichen Beobachtern angesammelten Beobachtungsmaterial scheint wohl zu folgen, dass ~~ein statistischer Erklärung der~~ diese Beziehung keine allgemeine Giltigkeit hat, indem Fälle konstatiert wurden, wo Koagulation (insbesondere solchen die zu den „Suspensionskolloiden" gehören) nicht im isoelektrischen Punkt eintrat[1], aber in einer ausgedehnten Klasse von Fällen ist ein solcher Zusammenhang sicher nachgewiesen. Ausser den direkten Beobachtungen von Hardy (loc. cit.) und von Svedberg[2], sind hier insbesondere die vorher zitierten, genau quantitativen Messungen Burton's ~~und~~ an Metall Kolloiden anzuführen, bei denen der Parallelismus zwischen Abnahme der kataphoretischen Geschwindigkeit ~~und~~ in Folge von der Schnelligkeit des Fällungsprozesses und der Elektrolytzusatz quantitativ verfolgt ~~genau~~ ~~beobachtet~~ wurde.

Als Beispiel führen wir die auf Zusatz von K_2SO_4 zu kolloidalem Kupfer bezüglichen Beobachtungen an:

Kataph. Geschw. V	25·4	25·3	24·0	21·8	14·4	0·0	10^4 cm/sec.
Koagulation erfolgt:	nicht merklich			in 2 Wochen	2 Stunden	1 Stunde	

§ 63). [Parallelismus in der Beeinflussung von Stabilität und Elektrosmose durch Ionenzusatz]

Ausser den direkten Beobachtungen sind in weit ausgedehnterem Masse indirekte Nachweise eines solchen Zusammenhanges erbracht worden, in dem die Fähigkeit verschiedener Elektrolyte Koagulation hervorzubringen ~~ist in derselben Weise~~ ~~abhängt~~ durch dieselben Regeln bestimmt wird wie die Fähigkeit, die elektrische Doppelschichtladung zu neutralisieren (nach Perrin u. A.)

Insbesondere handelt es sich um folgende durch zahlreiche Forscher constatierte Tatsachen:

1). Die Hardy'sche Fällungsregel: „Kolloide Phasen werden nur von entgegengesetzt geladenen Ionen koaguliert."

So ist z.B. für die Koagulation der „negativen" Stoffe ~~wie~~ Arsentrisulfid, Kaolin, Schwefel, Mastix, die Gegenwart von H oder Metallionen maßgebend, während die ~~Stabilität~~ Gegenwart von OH Ionen die Stabilität derartiger Kolloide nur noch vergrössert.

2) The. Svedberg, Nova Act. R. Soc. Upsal. 2, 153, 1907.

1) Vergl. z.B. J. Billiter, Z.S. f. phys. Chem. 45, 327, 1904; 51, 129, 1905; G. Quincke, Ann. d. Phys. 7, 571, 1902; W. Flemming, Z.S. f. phys. Chem. 41, 443, 1902. J. Reissig Ann. d. Phys. 27, 186, 1908.

Nach Bredig[1] sind Platinsole in schwach alkalischem Wasser stabiler als in reinem Wasser. Umgekehrt wird z.B. das positive Eisenhydroxyd durch Alkalizusatz koaguliert; wird jedoch zum Koagulum wieder Säure zugesetzt, so wird es wiederum in Lösung gebracht.[2] Ausdrücklich sei bemerkt, dass hiebei nur freie Ionen in Betracht kommen, daher fällen schwach dissoziierte Elektrolyte erst in viel stärkerer Konzentration als stark dissoziierte. Nichtelektrolyte sind in der Regel einflusslos.[3]

2). Die Schulze'sche Wertigkeitsregel.[4]

„Die Fällungskraft der Ionen steigt ausserordentlich mit der Wertigkeit derselben." Hiebei sind jedoch H und OH ausgenommen, welche eine ausnahmsweise starke Fällungskraft für entgegengesetzt geladene Teilchen besitzen. Nach Schulze würde das Verhältnis gleichwirksamer Konzentrationen ein-, zwei-, dreiwertiger Radikale betragen: 350 : 20 : 1. Nach Picton und Linder wäre das Verhältnis der Fällungskraft solcher Ionen: 1 : 35 : 1023. Freundlich[5] gibt beispielsweise folgende, an einem Platinsol in gleicher Weise Fällung bewirkende Ionenkonzentrationen an:

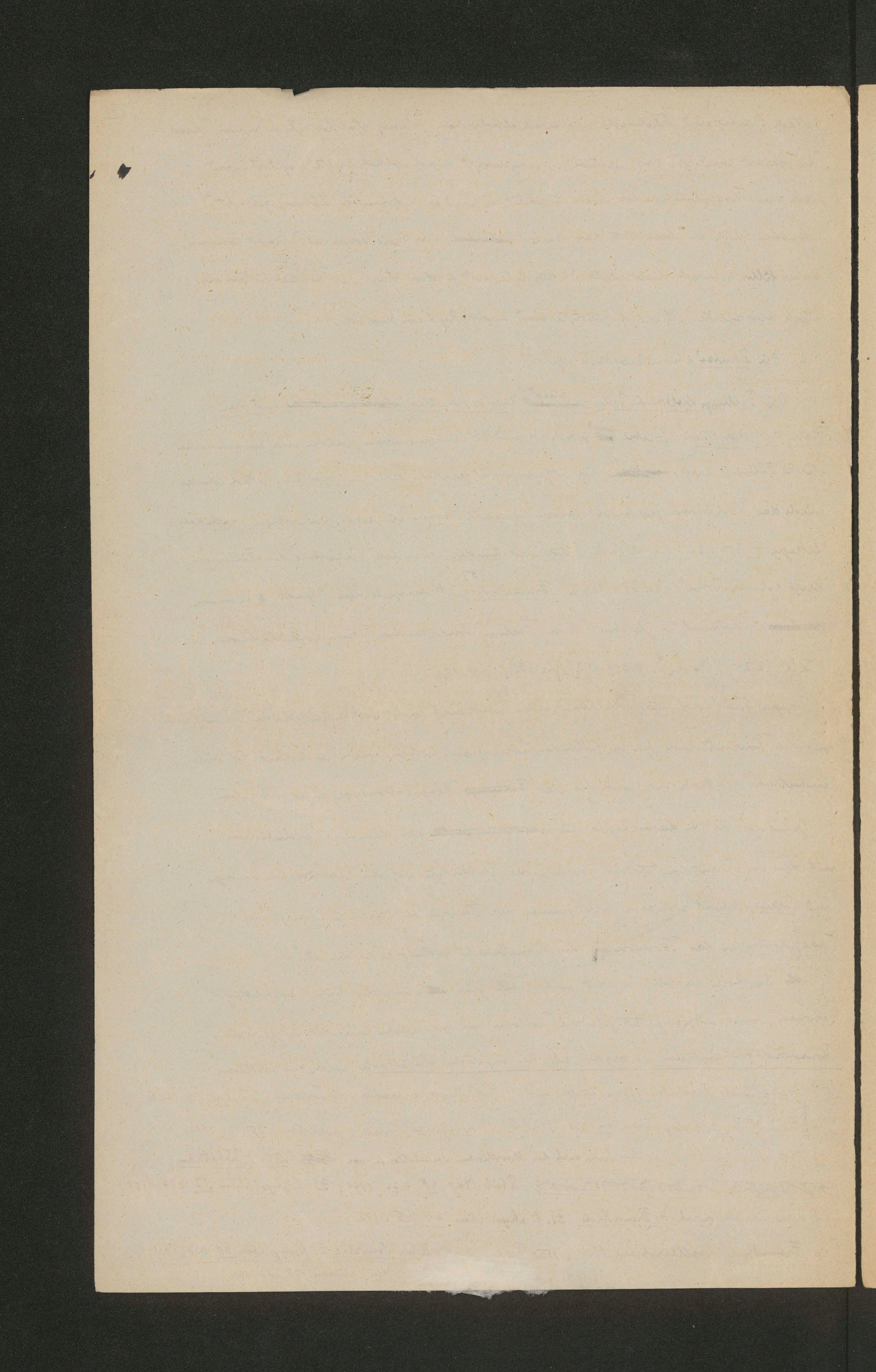
KCl 2·2 ; $BaCl_2$ 0·058 ; $\frac{1}{2} Al_2(SO_4)_3$ 0·013.

Übrigens sind constante Verhältniszahlen überhaupt nicht vorhanden, da die Fällungswerte mit der Konzentration der zu fällenden Lösung sich ändern und es auch schwer ist eine einheitliche Methode zur Controlle des Koagulationsvorganges anzugeben.

Jedenfalls tritt in diesen Regeln ein auffallender Parallelismus mit dem von Perrin constatierten Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrosmose zu Tage und Perrin schliesst sich auch vollkommen der Theorie von Hardy an, wonach die Koagulation an das Verschwinden der Doppelschichtladung gebunden ist.

Die Rolle der letzteren wird auch durch eine charakteristische Beobachtung erwiesen, wonach entgegengesetzt geladene Kolloide und nur solche einander in geeigneten Konzentrationen ausfällen. So werden z.B. die negativen Metallsole durch die positiven

1) G. Bredig, Anorg. Fermente 1901 p. 26 ff. — 2) A. Mayer, G. Schaeffer u. E. Terroine, C.R. 145, 918, 1907.
3) H. Freundlich, ZS. f. phys. Chem. 44, 136, 1903. — 4) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 25, 431, 1882; 27, 320, 1883; 32, 390, 1885. — Siehe auch die theoretischen Speculationen von W. C. D. Whetham, Phil. Mag. 48, 474, 1899; ZS. f. phys. Chem. 33, 637, 1900; und deren Kritik durch H. Freundlich, ZS. f. phys. Chem. 44, 145, 1903.
5) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 355; Vergl. auch z.B. H. W. Woudstra, ZS. f. phys. Chem. 60, 607, 1908; Sven Odén, ibidem 78, 682, 1911.



Hydroxyde und positiven Farbstoffe (Magdalarot, Bismarckbraun) gefällt.

§64). [Theorie von Hardy, Berechnung von Smoluchowski] Ohne in weitere Einzelheiten des heute so kolossal angewachsenen, auf die Fällungserscheinungen der Kolloide bezüglichen Tatsachen-Materials einzugehen, wollen wir nur noch kurz die Theorien besprechen, welche eine Erklärung des oben dargelegten Zusammenhanges bezwecken. Hardy (loc. cit.) äusserte den im Prinzip ganz richtigen Gedanken, die elektrische Doppelschichte müsse eine Schutzwirkung ausüben, indem sie dem unter Einfluss der Schwere erfolgenden Niedersinken der Teilchen entgegenwirke. Denn durch Dorn's Versuche (§23) war ja festgestellt, dass fallende Teilchen einen „kataphoretischen" Strömungsstrom in der Umgebung erzeugen, und die dabei auftretende Joule'sche Wärme muss von der potentiellen Energie der Schwere jener Teilchen bestritten werden.

Nun hat aber Smoluchowski[1] berechnet, dass der Widerstand einer sich mit konstanter Geschwindigkeit in einer zähen Flüssigkeit bewegenden Kugel (vom Radius a) durch jene Wirkung im Verhältnis $1 : \left\{ 1 + \left[\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \right]^2 \frac{6}{a^2 \eta} \right\}$ vermehrt wird. Diese Vergrösserung des normalen Zähigkeitswiderstandes ist somit dem Quadrat des Teilchenradius umgekehrt proportional, würde aber in reinem Wasser $\left[6 = 10^6 \left(\frac{Ohm}{cm^3} \right) = \frac{1}{9} \cdot 10^{-5} (E.S.S.) \right]$ unter der Annahme $\varphi_i - \varphi_a = 0{\cdot}025$ Volt erst bei einem kleineren Durchmesser als 10^{-5} cm. den Widerstand auf das Doppelte erhöhen. Bei so kleinen (ultramikroskopischen) Teilchen genügt aber schon der normale Zähigkeitswiderstand vollständig, um eine scheinbare Stabilität gegenüber der Schwerkraft vorzutäuschen, indem dieselben nach der Stokes'schen Formel pro Jahr nur um Strecken von der Grössenordnung einiger Centimeter sinken würden.

Die neueren Untersuchungen über Brown'sche Bewegung[2] haben diese Frage von einer neuen Seite beleuchtet. Denn ihnen zufolge muss eine aus genügend kleinen Teilchen bestehende Suspension, infolge der Brown'schen Bewegung derselben, an und für sich eine gewisse wahre Stabilität gegenüber der Schwerkraft besitzen, da sie sich im Gleichgewichtszustand wie ein Gas verhalten wird, mit einer von unten nach oben allmählig abnehmenden Dichte resp. Teilchenzahl. Es ist da

1) M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, p. 197. — 2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549, 1905; 19, 371, 1906; M. v. Smoluchowski, ibidem 21, 756, 1906; J. Perrin, Ann. d. chim. phys. 18, 5, 1909.

dieselbe Formel gültig wie für die barometrische Höhenmessung, nur dass im Falle einer wässerigen Suspension die Höhe der „stabilen" Atmosphäre durch das Verhältnis[1] $H = \frac{k}{m g (1 - \frac{1}{\rho})}$ bestimmt ist, also in umgekehrt proportionalem Verhältnis zur Masse m der Teilchen steht.

Sowohl die scheinbare wie auch die wahre Stabilität wird also durch die Kleinheit der Teilchen bedingt. Es handelt sich also um Erklärung des Prozesses der Koagulation kleinerer Teilchen zu grösseren Massen, das Niedersinken ist dann nur eine Folgeerscheinung des Zusammenballens.

§ 65). [Kapillar-elektrische Theorie, elektrosmotische Schutzwirkung] Die Erklärung des Koagulationsprozesses hat Bredig[2] durch eine elektrokapillare Theorie zu geben versucht, ein Gedanke welchem sich Perrin, Zottermoser u. A. anschliessen. Bredig beruft sich auf die allgemein angenommene Helmholtz'sche Theorie des Lippmann'schen Phänomens, derzufolge die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Elektrolytlösung dann einen Maximalwert erreicht, wenn die Potentialdifferenz beider Phasen Null wird. Analog sollte die Kapillarspannung, welche das Zusammenballen der Teilchen in kolloidalen Lösungen hervorzurufen sucht, im isoelektrischen Punkt einen Maximalwert erreichen und so die Koagulation begünstigen.

Diese Theorie hat gewiss Vieles für sich, wenngleich sie ihre definitive Form noch nicht erlangt hat. Denn es ist klar, dass die Oberflächenspannung beim Vereinigen kleinerer Tröpfchen zu grösseren in Action kommt, aber weniger einleuchtend ist die Sache, wenn es sich um ein Aneinanderschieben von festen Teilchen, ohne Vereinigung zu einer zusammenhängenden Masse, handelt wie das eben bei Koagulation meist stattfindet. Man müsste sich höchstens die Kapillarkräfte (nach Bakker u. A.) in einer Schichte von endlicher Dicke lokalisiert denken, und dadurch würde auch der Einwand Pelleter's, dass die Kapillarkräfte keine Fernwirkung ausüben können, erledigt werden. Allerdings ist es bei unserer mangelhaften Kenntnis der Natur der Kapillarkräfte zur Zeit noch nicht möglich, die Theorie durch Berücksichtigung dieses Umstandes in eine präzisere Form zu bringen.

Ausserdem ist übrigens auch noch eine gewisse, an Hardy's Theorie erinnernde Schutzwirkung der elektrischen Doppelschichte denkbar. Wenn nämlich zwei Teilchen infolge der Brown'schen Bewegung einander genähert werden, so

1) Die Konstante k hat den ungefähren Wert 4·3 . 10^{14} (für mittlere Temperatur); g ist die Schwerebeschleunigung, ρ die Dichte der Substanz der Teilchen. — 2) G. Bredig, Anorg. Fermente, 1901 p. 15.

wirkt einer weiteren Annäherung ein Zähigkeitswiderstand entgegen, welcher desto grösser ist, je dünner die trennende Flüssigkeitsschicht. Infolge Anwesenheit der elektrischen Doppelschichte muss derselbe sehr gesteigert werden, analog, wie bei der oben berechneten Widerstandsvermehrung gegen translatorische Bewegung eines einzelnen Teilchens. Im isoelektrischen Punkte würde dieser Zusatzwiderstand verschwinden.

§ 66). [Elektrostatische Theorie von Billiter. Freundlich's Theorie der Ladungsasymmetrie]

Der im vorigen Paragraphen dargestellten Anschauungen zufolge wäre die Wirkung des Ionenzusatzes eine gewissermassen indirekte, indem sie auf der dadurch hervorgebrachten Annullierung des Doppelschichtpotentials beruhen würde.

Dagegen sucht Billiter[1] den Einfluss der Ionen auf die Koagulation durch eine direkte elektrostatische Anziehung derselben auf die geladenen Teilchen der Suspension zu erklären. Es wurde schon im §31 die Grundannahme der Theorie Billiter's erwähnt — dass nämlich die Doppelschicht einen einseitigen Ladungsüberschuss besitze und infolge dessen elektrostatische Fernwirkung ausübe — und es wurden auch die Schwierigkeiten erwähnt, welche einer solchen Annahme im Wege stehen. Sonst lassen sich übrigens die Ausführungen Billiter's auch teilweise im Sinne der später genauer präzisierten Adsorptionstheorie Freundlich's (§ 70) interpretieren.

Was den Mechanismus des Koagulationsvorganges anbelangt, weist Freundlich[2] auf gewisse von Rayleigh und Kaiser[3] beobachtete Erscheinungen hin, in welchen elektrische Potentialdifferenzen für das Zerfallen, resp. Vereinigen von Flüssigkeitströpfchen, Strahlen, Seifenblasen, wesentlich bestimmend waren, und erklärt die Koagulation in analoger Weise durch zufällige Ladungsasymmetrien, welche das Durchbrechen der trennenden Flüssigkeitsschichte begünstigen müssen. Die Möglichkeit eines solchen Einflusses ist gewiss nicht in Abrede zu stellen, aber es ist schwer, sich eine Meinung über deren Grösse zu bilden, und es dürften doch wohl die in § 66 genannten Factoren in erster Linie in Betracht zu ziehen sein.

1) J. Billiter loc. cit. § 60. — 2) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347.

3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 28, 406, 1879; 34, 130, 1882; E. Kaiser, Wied. Ann. 53, 667, 1894.

D. Theoretische Überlegungen betreffs Natur der elektrosmotischen Doppelschicht.

§ 67. [Perrin's Theorie]. Die im Abschnitt C besprochenen Untersuchungen haben unzweifelhaft dargetan, dass für die Ausbildung des Doppelschicht-Potentials die Gegenwart elektrolytischer Ionen, und zwar besonders der H, OH Ionen, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ob ohne einen gewissen Gehalt an solchen Ionen an der Grenzfläche zweier Stoffe überhaupt keine Doppelschicht zustande kommt, wie Perrin meint, das wird allerdings schwer zu entscheiden sein, denn bekanntlich gelingt es nur sehr schwer, Dielektrika soweit von spurenweise vorhandenen Elektrolyten zu reinigen, dass deren Eigenleitfähigkeit zum Ausdruck kommt, und diese rührt dann von der Anwesenheit nicht elektrolytischer Ionen her, von der Art wie sie bei der Elektrizitätsleitung in Gasen zum Vorschein kommen.[1]

Es sind mancherlei Versuche gemacht worden, die Wirkung des Ionengehaltes auf die Doppelschichtladung theoretisch zu erklären:

So erwähnten wir schon Perrin's Theorie,[2] welche im Anschluss an gewisse Gedanken Langevin's dieselbe auf die Kleinheit der H, OH Ionen zurückführt. Solche kleine Ionen können mit ihren Schwerpunkten offenbar der festen Wand näher kommen als grosse Ionen, und darauf solle das Überwiegen derselben in der äussersten Schichte beruhen. Man könnte diese Theorie als eine rein „mechanische“ bezeichnen.

Überdies schlägt jedoch Perrin [loc. cit.] noch eine etwas abweichende Fassung vor, welche allerdings in recht unbestimmter Weise die grosse Wanderungsgeschwindigkeit der H, OH Ionen für jene elektrolytische Phänomene verantwortlich macht. Es ist in diesem Zusammenhang meist von einer „Diffusionstheorie“ die Rede, ohne dass dieselbe jedoch irgendwo klar auseinandergesetzt wäre, und man meint damit ungefähr jene Theorie, welche Knoblauch zur Erklärung gewisser beim Kontakt fester Körper beobachteter Elektrisierungseffekte angewendet hat (siehe § 73). Dieselbe erinnert auch an den Mechanismus der Entstehung elektrostatischer Ladungen in Gasen, welche beim Durchströmen von Glas- oder Metallröhren einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt sind.

Gegen beide Erklärungsarten ist vor Allem einzuwenden, dass der Parallelismus mit der Wanderungsgeschwindigkeit durchaus nicht allgemein stimmt; so kommt der

[1] Vergl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 28, 326, 1909; siehe auch § 71.

[2] J. Perrin, Journ. chim. phys. 2, 635, 1904.

Unterschied zwischen H, OH Ionen (Wanderungsgeschwindigkeiten 318 : 174) nicht zum Vorschein, auch erwähnt Perrin selbst, dass eine Lösung von Li Br (Wanderungsgeschw. 33 : 67) sich merkwürdigerweise gar nicht elektroosmotisch wirksam erwies.

Der mechanischen Theorie gemäss könnte die Dicke der Doppelschichte nur die Grössenordnung der Atomradien besitzen, was aus anderen Gründen (§ 25) nicht sehr wahrscheinlich ist.

Sie ist aber wenigstens klar verständlich, was man von der Diffusionstheorie – in ihrer Anwendung auf die elektroosmotischen Doppelschichten – nicht sagen kann. Im Falle eines stationären Gleichgewichtszustandes können doch die Unterschiede der Diffusions- resp. elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit keine Potentialdifferenz hervorrufen, da in jeder Richtung gleich viel Ionen jeder Art hin und zurückwandern müssen. Der Vergleich mit der in Gasen beobachteten Ionenadsorption und Ionendiffusion, ist nicht zutreffend, denn in letzteren handelt es sich um keine Gleichgewichtszustände. Es wird dort durch eine äussere Energiequelle im Inneren des Gases eine bestimmte Anzahl von Ionen neu erzeugt, und diejenigen welche an die Wand stossen, bleiben an derselben ein für allemal haften.

§ 68). [Osmotische Theorie, Billiter's absoluter Nullpunkt des Potentials.] Wenden wir uns nun zur „osmotischen" Theorie. Die bekannte Theorie Nernst's hat das Wesen der Potentialsprünge zwischen Metall und Elektrolyt, sowie zwischen verschiedenen Elektrolyten klargelegt, und in Weiterbildung derselben hat eine bemerkenswerte Arbeit von Haber und Klemensiewicz[1] uns Einsicht gewährt in die elektromotorischen Kräfte, welche allgemein an den Grenzen verschiedener elektrolytischer Phasen bestehen.

Es war naheliegend, die durch Nernst's osmotische Theorie definierten elektromotorischen Kräfte mit dem Potentialsprung der Doppelschichte zu identifizieren und die theoretischen Werte mit den Ergebnissen elektroosmotischer Versuche zu vergleichen.

Von diesem Standpunkt aus lässt sich der den Arbeiten Billiter's[2] zu Grunde liegende Gedanke verstehen, obzwar Billiter's Auffassungsweise der kataphoretischen Erscheinungen in einigen schon erwähnten Punkten (Vergl. § 31) von der hier vertretenen abweicht. Billiter stellt sich die Aufgabe, mittelst elektroosmotischer Methoden Lösungen aufzusuchen, welche mit dem sie berührenden Metall isoelektrisch sind, um so den

1) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, ZS. f. phys. Chem. 67, 385, 1909.

2) J. Billiter, loc. cit. § 59.

absoluten Nullpunkt des Potentials in der Spannungsreihe der Metalle zu bestimmen. Aus seinen Versuchen, bei denen er sich sieben verschiedener Metalle bediente, schloss er dass nicht der aus Helmholtz's Theorie der Kapillarelektrischen Erscheinungen abgeleitete Nullpunkt der richtige sei, demzufolge die Kalomel decinormal-Elektrode ein Potential von −0·57 Volt hätte, sondern dass derselbe um 0·7 Volt höher liege, so dass das Potential der Kalomel-Elektrode +0·13 betragen würde.

Billiter's Arbeiten haben zu einer langen Polemik Anlass gegeben, es sind sowohl seine Versuche selbst wie auch die aus denselben gezogenen Folgerungen von verschiedenen Seiten[1] scharf angegriffen worden, wogegen Billiter auf seinem Standpunkt beharrte, ohne dass bis heute die Sache vollständig klar gelegt wäre. Insbesondere scheint die Allgemeingültigkeit des Billiter'schen Nullpunktes durch Mäkelts Beobachtungen in Frage gestellt, demzufolge für die elektroosmotischen Erscheinungen von Silber-Salzlösungen an Silber nicht das hauptsächlich vom Gehalt an Silberionen abhängige Potential der Lösung massgebend ist, sondern (im Einklang mit Perrin) geringe Zusätze von H, OH Ionen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

§ 69). [Unterschied d. elektroosmotischen und d. Nernst'schen Potentialsprunges]. Auf jeden Fall muss man wohl Freundlich darin Recht geben[2], dass es von vornherein gar nicht nötig ist, den Nernst'schen Potentialsprung mit der in den elektroosmotischen Erscheinungen wirksamen Doppelschichte zu identificieren. Es wurde schon im § 31 bemerkt, dass in den elektroosmotischen Erscheinungen als $(\varphi_i - \varphi_0)$ nur derjenige Teil des gesammten Potentialabfalls wirksam ist, welcher auf die Distanz zwischen der ruhenden, der Wand anhaftenden Flüssigkeitsschichte und dem Inneren der Flüssigkeit entfällt.

Darauf weist insbesondere auch die Grösse der „elektroosmotischen" Potentialsprünge hin, welche einige Hundertstel Volt betragen, im Gegensatz zu den die Grössenordnung ganzer oder Zehntel Volt betragenden Nernst'schen Potentialsprüngen.

Diese Überlegungen sind auch geeignet, die Resultate zu erklären, welche Cameron und Öttinger in ihrer § 53 erwähnten Arbeit erhalten haben. Es ist dies ein interessanter Versuch einer quantitativen Vergleichung der zwei Potentialsprünge, oder eigentlich: einer durch Zusatz von Säuren oder Basen hervorgebrachten Änderung derselben, welche auch den

1) W.R. Whitney u. E.C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904; H.M. Goodwin u. R.D. Sosman, Phys. Rev. 21. 129. 1905; W. Palmaer, Zeitsch. phys. Chem. 59. 166. 1907; H. Freundlich u. E. Mäkelt, Z.S. f. Elektrochem. 15, 161, 1909; E. Mäkelt, Dissert. Leipzig 1909. — 2) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 244; H. Freundlich u. E. Mäkelt, loc. cit.

anderen Arbeiten gegenüber den Vorteil besitzt, dass er tatsächlich mit einer nichtleitenden Wand, nämlich Glas angestellt ist, und wobei die Berechtigung der Helmholtz'schen Formeln ausser Zweifel steht.

Da sich nämlich, den Versuchen von Haber u. Klemensiewicz gemäss, Glas verhält wie eine Wasserstoff (resp. OH) Elektrode constanter Konzentration, findet man aus den bekannten Nernst'schen Formeln leicht, dass die osmotische Potentialdifferenz Glas – Lösung um 0·43 Volt abnimmt, wenn man von einer $\frac{1}{2000}$ normalen Alkalilösung zu einer $\frac{1}{2000}$ normalen Säurelösung übergeht. Die Strömungsstrom-Messungen geben jedoch tatsächlich nur eine Abnahme von cca. 0·015 Volt. Das ist nicht verwunderlich, wenn bei letzteren nur um einen Teil der gesammten Potentialdifferenz activ ist. Im Gegensatz hiezu würde bei den Kapillarelektrischen Versuchen, wo es sich um Dehnungen der Grenzschichten zweier angrenzender Flüssigkeiten handelt, die gesammte Potentialdifferenz zwischen denselben in Action treten.[1]

Noch krasser tritt die Unvereinbarkeit der osmotischen Theorie mit der Elektronentheorie in den im § 61 erwähnten Messungen von R. Ellis zu Tage, welche sich auf das Verhalten von Glas gegen saure und alkalische Lösungen von grösserer Konzentration beziehen. Die Abnahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Konzentration, sowie die Kleinheit der erhaltenen Zahlen beweisen, dass hier eine ganz andere Potentialdifferenz ins Spiel kommt als der Nernst'sche Potentialsprung.

§ 70). [Freundlich's Adsorptionstheorie] Die Frage, woher die bei den elektroosmotischen Erscheinungen wirksame Potentialdifferenz stamme, hat Freundlich dahin beantwortet,[2] dass sie auf Adsorptionserscheinungen der Ionen in den der Oberfläche oder den Wänden benachbarten Schichten der Flüssigkeit beruhe. Sobald Ungleichheiten in den Adsorptionskoeffizienten der verschiedenen Ionen existiren, müssen die dadurch verursachten Ungleichförmigkeiten der Verteilung derselben das Auftreten derartiger Potentialdifferenzen veranlassen.

Demnach hätte man sich vorzustellen, dass der Nernst'sche und der Adsorptions-Potentialsprung zwei von einander fast unabhängige, über einander superponierte Erscheinungen sind. Ersterer wäre unmittelbar an der Grenzfläche der beiden Medien localisiert, und die entgegengesetzt geladenen Schichten würden so fest aneinander haften, dass eine Verschiebung nicht in Betracht kommt; letzterer würde sich in eine Schichte von

1) Auch bei festen Körpern kann es bei elastischen Deformationen zu einer Dehnung der Oberfläche kommen; ist der Körper von einem Elektrolyten umgeben, so ruft dies eigentümliche elektrische Wirkungen hervor. Vergl. Krouchkoll, Ann. chim. phys. 17, 129, 1889; É. Guillaume, C. R. 147, 53, 1908; J. Perrin, ibidem p. 55.

2) H. Freundlich u. G. Mäkelt, Zs f. Elektroch. 15, 161, 1909; H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 244 ff.

grösserer Dicke erstrecken, deren einzelne Teile gemäss den hydrodynamischen Gleichungen zäher Flüssigkeiten gegen einander verschiebbar sind.

Dieser Adsorptionstheorie gemäss erklärt sich also die bevorzugte Rolle der H, OH Ionen dadurch, dass dieselben (im Gegensatz zu den Salzen) stark adsorbiert werden. Ist z.B. die einen indifferenten festen Stoff berührende Lösung schwach sauer, so werden sich die H Ionen in der benetzenden Flüssigkeitsschicht anreichern: die Wand wird positiv gegen die Flüssigkeit erscheinen. In alkalischer Lösung tritt das umgekehrte ein.

Tatsächlich weisen auch andere Erscheinungen auf die grössere Adsorbierbarkeit dieser Ionen hin; auch erklärt sich leicht der von Perrin constatierte Einfluss zugesetzter Anionen und Kationen, ebenso wie die Gestalt der Konzentrationsfunktion. Geringe Zusätze bringen nämlich die grösste Änderung in Potentialwert hervor, wenn der Neutralpunkt eben überschritten wird; ebenso charakterisiert die Adsorption das Merkmal, dass die Verdichtung an der Oberfläche (im Verhältnis zur Konzentration im Innern) am grösten ist für die verdünntesten Lösungen. Auch das bei Kolloiden wahrgenommene Mitreissen der fällenden Ionen[1] spricht sehr für diese Theorie.

Die Adsorptionstheorie hat gewiss viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn es ist ja von vorherein klar, dass die grade in den Grenzschichten sich abspielenden Adsorptionsvorgänge von massgebender Bedeutung sein müssen für die elektrosmotischen Erscheinungen, wenngleich sie noch keine endgültige Erklärung bildet, da eben der Mechanismus der Adsorption selbst noch nicht genügend klargelegt ist.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges dieser beiden Gruppen von Erscheinungen ist aber jedenfalls von grossem Werte, wenn auch die Aufgabe noch zu lösen bleibt, eine klare theoretische Begründung des empirischen, auf die Adsorption bezüglichen Materials zu geben.[2]

---

1) Und zwar werden verschiedene Ionen in annähernd äquivalenten Mengen mitgerissen: S.E. Linder u. H. Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 63, 1895; W.R. Whitney u. E.J. Ober, Zeitschr. phys. Chem. 39, 630, 1902; H. Freundlich, Koll. Zeitschr. 1, 321, 1907. Die Adsorptionstheorie lässt einen besonders starken Einfluss organischer Farbstoffe auf die elektrosmotischen Erscheinungen erwarten; eine Controlle wäre erwünscht.

2) Ionen, welche sich in der Nähe der Grenzfläche zweier Dielektrika befinden, müssen gewissen elektrostatischen Anziehungskräften ausgesetzt sein, die vom Verhältnis der Dielektricitätskonstanten abhängen. Vielleicht könnte dies einen Anknüpfungspunkt an die Coehn'sche Regel geben. Siehe auch W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 13. 532. 1894. Auch sei auf eine interessante theoretische Arbeit von L. Gouy, Bull. Soc. Franc. Phys. 1910 p. 198, über Ionenverteilung in der Nähe einer statisch geladenen Oberfläche eines Elektrolyten hingewiesen. Einen anderen Weg zu einer formalen Theorie kann Nernst's Hypothese von der Existenz eines spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen bilden: W. Nernst, Zs. f. phys. Chem. 9, 139, 1892. Siehe auch die im § 54 erwähnten theoretischen Spekulationen Grumbach's (Journ. d. phys. 2, 283, 385, 1912).

E. Rückblick auf die Doppelschicht-Theorie

§ 71). [Mängel der Theorie Helmholtz's, Ionentheorie]. Nach dem im letzten Abschnitt Gesagten erscheint es wohl sicher, dass eine vollständige Theorie der elektroosmotischen Erscheinungen, welche dem Einfluss der physikalischen und chemischen Factoren Rechnung tragen würde, sich erst auf Grund eingehender Kenntnis der Adsorptionserscheinungen entwickeln lassen wird; dabei werden die Rechnungen eine grundsätzliche Abänderung im Sinne der Ionentheorie erfordern. Die kontinuierlich verlaufende Doppelschicht bildet ja nur einen makroskopischen Begriff, der sich bei mikroskopischer Betrachtung in eine Anhäufung discreter Ionen auflösen muss.

Die Helmholtz-Lamb'sche Theorie ist also nur als eine provisorische, die formalen Gesetze grösstenteils vortrefflich erklärende Theorie anzusehen, sie bedarf jedoch der weiteren Ausbildung durch Berücksichtigung des Mechanismus der elektrischen Erscheinungen, d.i. der elektrolytischen Wanderung und der Verteilungsgesetze der Ionen.[1]

Hierdurch wird einerseits die in die Helmholtz'sche Theorie als rein empirische Grösse eingehende Potentialdifferenz der Doppelschichte in ihrer Abhängigkeit von den massgebenden Factoren dargestellt werden, andererseits werden die theoretischen Formeln in einem wesentlichen Punkte ergänzt werden. Helmholtz's Berechnungsweise setzt nämlich eine überall constante Ohm'sche Leitfähigkeit des flüssigen Mediums voraus, sie ist also wohl auf Wasser und elektrolytische Lösungen anwendbar, aber nur in Fällen wo keine merklichen Konzentrationsunterschiede auftreten, dagegen ist ihre Anwendung auf isolierende Dielektrika, wie Benzol, Hexan, u.s.w., in welchen Erscheinungen des Sättigungsstromes auftreten, nur in sehr beschränktem Masse gestattet. Im Falle von Kapillarröhren bleibt sie noch teilweise gültig, aber bei ungleichförmiger Stromverteilung wie z.B. bei Kataphorese müssen die Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz die Erscheinungen ganz bedeutend modifizieren.

Unter Anderen hat Warburg[2] darauf hingewiesen, dass schlechtleitende dielektrische Flüssigkeiten infolge von Ungleichförmigkeiten der Leitfähigkeit mechanischen Volumkräften ausgesetzt sind, welche die Entstehung von Strömungen veranlassen können.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 54. 407.

1) Siehe auch den Nachtrag zu § 37

Grundsätzliche Verschiedenheiten des Mechanismus der Elektrizitätsleitung bedingt, auch den tiefgreifenden Unterschied zwischen elektroosmotischen Erscheinungen in (elektrolytischen) Flüssigkeiten und gewissen in Gasen sich abspielenden Vorgängen, welche auf den ersten Blick eine gewisse oberflächliche Ähnlichkeit aufweisen, wie z.B. die Entfernung von Rauch, Nebelteilchen aus Luft mittels eines elektrischen Feldes, die Elektrisierung von ionisierter Luft beim Durchströmen von Röhren u. dergl.

F. Zusammenhang mit der Reibungselektrizität fester Körper.

§72. [Ähnlichkeiten und Unterschiede des Mechanismus der Stromerzeugung]. Es hat schon Helmholtz[1] in seiner für die Elektroosmose grundlegenden Abhandlung „Über elektrische Grenzschichten" den Gedanken ausgesprochen, dass die Elektrizitätserregung durch Reibung fester Körper nahe verwandt ist mit der Stromerzeugung der Strömungsströme. Dieser Gedanke hat allgemeine Zustimmung gefunden, da so jene noch immer so dunkle Erscheinung auf ein klar erkanntes, quantitativ verfolgbares Phänomen zurückgeführt wurde, und seitdem bezeichnen manche Autoren die elektroosmotischen Erscheinungen geradezu als „reibungselektrische".

Der Mechanismus beider Arten von Erscheinungen weist jedoch ganz charakteristische Unterschiede auf, welche bei dieser Gelegenheit hervorgehoben seien:

1. Bei den Strömungsströmen bleiben Flüssigkeit und fester Körper in dauerndem Contact; es entstehen Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen der Flüssigkeit. Für die Reibungselektrisierung fester Körper ist es wesentlich, dass die aneinandergeriebenen Körper, oder wenigstens die betreffenden Teile der Oberflächen derselben wieder voneinander entfernt werden; dabei werden auf den beiden getrennten Körpern entgegengesetzte Ladungen frei. Die Strömungsströme hängen wesentlich zusammen mit Verschiebung der oberflächlichen Flüssigkeitsschichten in tangentialer Richtung; die erweckte elektromotorische Kraft ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Bei der Reibungselektrisierung scheint die mechanische Reibung eine untergeordnete Rolle zu spielen und es scheint der Contact der Körper das Massgebende zu sein; die erhaltenen Potentialdifferenzen sind nach Peclet von der Reibungsgeschwindigkeit unabhängig.

[1] H. v. Helmholtz, loc. cit. §10.

Dass es auf den Contact ankommt, zeigt sich insbesondere deutlich bei Versuchen, in denen feste Körper in Flüssigkeiten eingetaucht werden und nach dem Herausziehen, falls sie nicht benetzt werden, elektrische Ladungen tragen. An Quecksilber sind solche Erscheinungen schon seit Langem bekannt (Vergl. z.B. Wiedemann, Elektricität I p. 907); ähnliche Beobachtungen quantitativer Art hat neuerdings Christiansen mit Benützung verschiedener Flüssigkeiten, resp. wässeriger Lösungen, angestellt.[1] Er verfuhr dabei in der Weise, dass er die Flüssigkeiten in ein (eventuell mit Wachs, Harz, Paraffin u. dergl. ausgekleidetes) Glasrohr einsaugte und dann wieder austrieb. Die dabei entstehende Ladung gab sich am Ausschlag eines Elektrometers zu erkennen, welches mit einem die Glasröhre umhüllenden Stanniolstreifen verbunden war.

2). Bei der Reibung fester Körper kommen drei Medien in Betracht, und es ist wahrscheinlich, dass das bei dem Vorgange anwesende Gas auch eine gewisse Rolle spielt. Direkte Beweise sind wohl kaum vorhanden, aber der von Lenard, J.J. Thomson u. A. constatirte Einfluss der Gasatmosphäre auf die einigermassen verwandten Erscheinungen der Wasserfallelektricität (Siehe Bd I. Abschnitt IIc)(B) lässt auch hier eine analoge Wirkung erwarten. Dies bedingt naturgemäss eine bedeutende Complication.

Der Mechanismus beider Arten von Phänomenen ist also grundsätzlich verschieden, wenn auch eine gemeinsame Grundlage im Bestehen der elektrischen Doppelschichten an den Grenzflächen der Dielektrika gegeben ist.

§ 73). [Analogien in der Abhängigkeit von der chemischen Natur der Stoffe]. Die Verwandtschaft der Reibungselektrisirung mit den elektromotorischen Erscheinungen gibt sich auch in der Abhängigkeit derselben von der Natur der in Betracht kommenden Stoffe zu erkennen.

Von der Coehn'schen Regel und den vom Urheber derselben als Stütze herangezogenen Spannungsreihen fester Dielektrika war schon im § 45 die Rede.

Heschus[2] nimmt diese Regel als richtig an und bringt sie in Verbindung mit Beobachtungen von Sieglowski, denen zufolge sich beim Contact chemisch gleichartiger Körper der dichtere (somit grössere Dielektricitätskonstante besitzende) positiv laden würde; die Spannungsreihe der festen Dielektrika würde übrigens nach Heschus' Ansicht mit der Reihe der Härtegrade

1) C. Christiansen, Overs. Vid. Selsk. Forh. 1909 p. 581; 1911 p. 238.

2) N. Heschus, Journ. russ. phys. Ges. 33, 1, 48, 77, 1901; 34, 1, 15, 25, 1902; 35, 478, 482, 575, 1903; 37, 29, 1905; 42, 367, 1910.

übereinstimmen. Er sucht diese Regeln auch durch eine auf die Elektronentheorie gestützte Erklärungsweise zu stützen, welche jedoch viel Hypothetisches enthält.

An Perrin's elektroosmotische Untersuchungen erinnern die Resultate einer Arbeit von Knoblauch,[1] welche den grossen Einfluss saurer oder alkalischer Reaction der in Berührung kommenden festen Körper dargetan haben. Dieser Verfasser streute verschiedene Substanzen (75 Stoffe) in Pulverform auf feste Platten (Platin, Glas, Schwefel, Paraffin) und untersuchte die nach Abklopfen des Pulvers auf der Platte verbleibende Ladung. Demgemäss laden sich alkalisch reagirende Stoffe wie Glas mit Vorliebe positiv, sauer reagirende Stoffe wie Schwefel negativ, neutrale Stoffe (Platin, Paraffin) werden positiv durch Contact mit organischen Säuren, negativ durch basische Farbstoffe, welch letztere überhaupt hervorragend befähigt sind, negative Ladungen zu erzeugen.

Knoblauch erinnert behufs Erklärung dieser Erscheinungen an die von vielen Beobachtern nachgewiesene Existenz einer Wasserhaut auf der Oberfläche der festen Körper und versucht den Mechanismus der Elektrisierung auf die Verschiedenheiten der Diffusion der H, und OH Ionen zurückzuführen, welche bei Berührung zweier Körper (resp. ihrer Wasserhäute) ins Spiel tritt.

Dagegen beruft sich Freundlich[2] auf die Analogie mit Adsorptionsvorgängen und mit Perrin's Resultaten. Nach Perrin würde z.B. eine saure Lösung negativ werden gegenüber einer neutralen Wand; ebenso wird hier ein mit saurer Wasserhaut bedeckter Körper negativ gegen einen neutralen Körper; letzterer wird positiv durch Contact mit Säuren.

Interessante Parallelvergleiche mit Perrin's und Ridsdale Ellis' Versuchen über den Einfluss von Säure- oder Alkali-zusatz auf die Grösse der Doppelschicht-Potentiale geben auch Christiansen's oben erwähnte Versuche über Elektrisierung von Isolatoren durch Berührung mit Flüssigkeiten. Dieselben zeigten, dass Paraffin, Wachs, Ceresin, Pech, Harz, Schellack, Spermacet, Kampher nach Berührung mit reinem Wasser (ebenso auch mit Quecksilber) negative Ladung zeigen; ferner dass die Ladung bei Säurezusatz

1) O. Knoblauch, Ztschr. f. phys. Chem. 39, 225, 1902.

2) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 264.

abnimmt[1], in ca. 0·001 norm. Lösungen von HCl, HNO_3 verschwindet, für grösseren Konzentrationen positiv wird, bei ca. 0·01 Normalität ein positives Maximum erreicht und dann bei noch stärkerer Konzentration wieder abnimmt. Verschiedene Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH) erwiesen sich dabei ganz gleichwertig, wenn sie in Konzentrationen von gleicher Leitfähigkeit angewandt wurden. Salze verminderten ebenfalls die negative Ladung, aber viel schwächer als Säuren, Lösungen von Zucker oder Glyzerin verhielten sich nur wenig verschieden von reinem Wasser. Basen lassen sich nicht in analoger Weise untersuchen, da sie die Körper benetzten. Aus Allem scheint hervorzugehen, dass es sich um Wirkungen der H Ionen handelt, welche sich hier in ganz ähnlicher Weise äussern wie in den elektroosmotischen Erscheinungen.

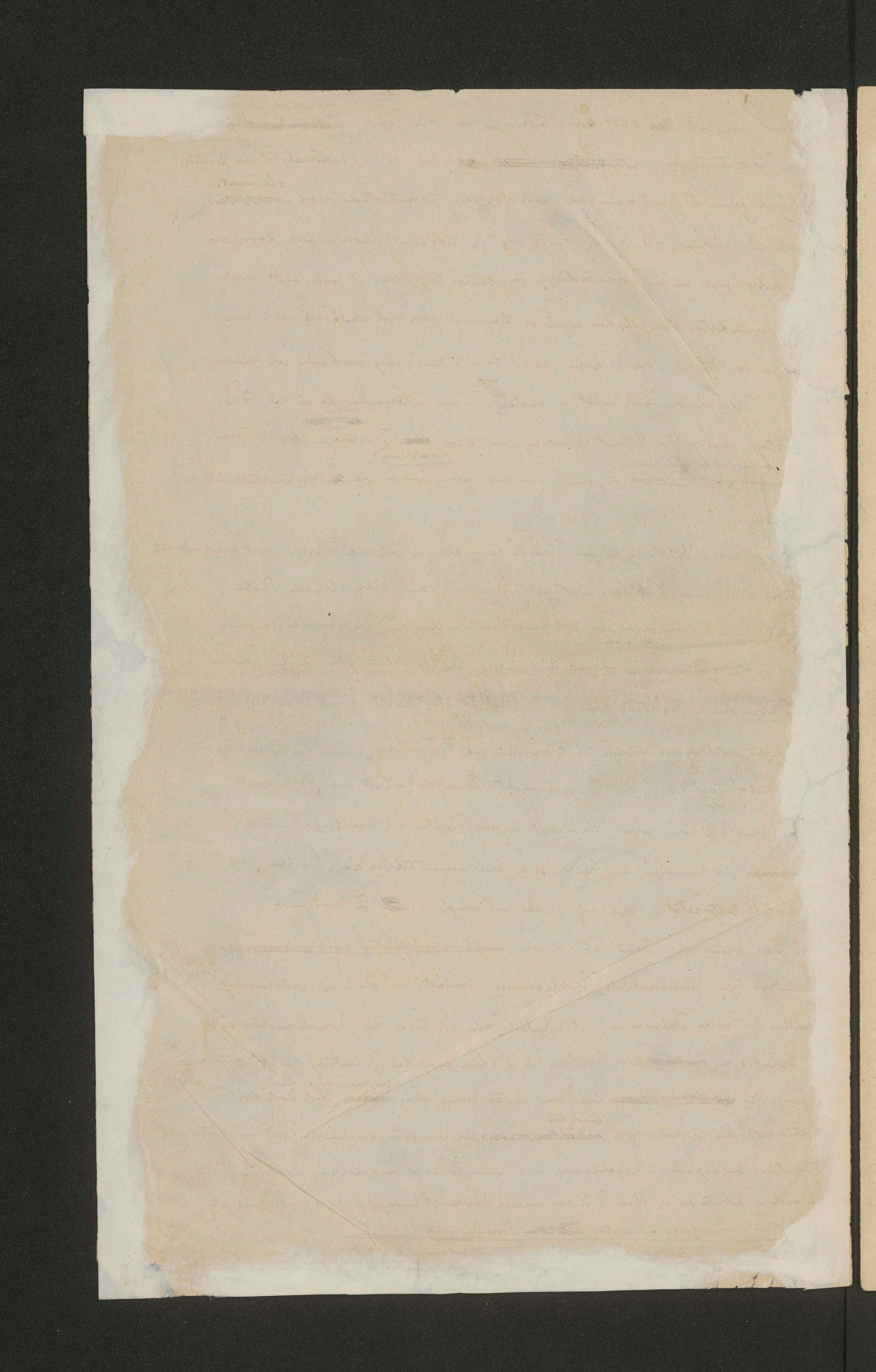
Christiansen[2] führte auch eine Versuchsreihe aus, in welcher Wasser (mit verschiedenen Zusätzen), durch einen Luftstrom zerstäubt, in ein Rohr aus Glas, Elfenbein, Platin gespritzt wurde; dabei wurde die Elektrizitätsentwicklung an der Innenfläche jenes Rohres, wo die Tröpfchen sich sammeln, gemessen und es stellten sich von den früheren etwas abweichende Resultate heraus. Doch ist es nicht leicht diese Versuche zu deuten, da hierin wohl sicher infolge des Zerspritzens der Tröpfchen ausser der Doppelschicht Flüssigkeit–Wand auch die Doppelschicht Flüssigkeit–Luft eine Rolle spielt. Diese Versuche gehören somit überhaupt in das Kapitel der kapillarelektrischen Erscheinungen und reihen sich hier unmittelbar den Versuchen über Wasserfallelektrizität u. dergl. an. Siehe diesbezüglich: I Band III c.

Das gemeinsame Band aller dieser, verschiedenartigen Erscheinungen [Elektroosmose, Contact- und Reibungselektrisierung, Kapillarelektrische Phänomene] ist jedenfalls das Bestehen der Doppelschichten an den Grenzflächen sich berührender Medien, sowie die Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für dieselben. Unter ihnen allen zeichnen sich doch noch die elektroosmotischen Erscheinungen durch den am wenigsten complizierten und am ehesten theoretisch zugänglichen Mechanismus aus, und es ist wohl von hier aus Aufklärung für die anderen Gebiete zu erhoffen. Wie aus unserer Übersicht hervorgeht, fehlt es aber noch sehr an systematischem genau definierten Versuchsmaterial.

(Schluss)

1) In einigen Fällen wurde bei ca. 10^{5} Normalität ein negatives Maximum constatiert.

2) C. Christiansen, Overs. dansk. Vid. Selsk. Forh. 1911 p. 209.



[Nachträge bis Ende 1913]

§74 [Stock's Versuche über kataphoretische Ströme]

Interessantes quantitatives Versuchsmaterial über kataphoretische Ströme (Siehe §22, 23) ist von J. Stock[1] erbracht worden. Es wurde Nitrobenzol mit feinem suspendierten Quarzpulver in eine 200 cm. lange Glasröhre eingefüllt, welche mit fünf in seitlichen Ansätzen angebrachten Elektroden versehen war. Die zwei äussersten derselben konnten behufs Messung der Leitfähigkeit mit einer Spannung von 120 Volt und einem Galvanometer verbunden werden, die übrigen dienten zur Messung der Potentialdifferenz (mittels Elektrometers) zwischen zwei um 110 cm., beziehungsweise 55 cm entfernten Punkten der Röhre.

Die durch das langsame Niedersinken des Quarzpulvers bewirkte Potentialdifferenz E war bei Anwendung einer gleichförmigen Suspension proportional dem Abstand der Elektroden und stimmte in Bezug auf die Abhängigkeit von der Menge des eingefüllten Pulvers und von der Leitfähigkeit der Suspension mit der vom Referenten aufgestellten Formel (36) überein, indem das Produkt aus Elektrometer- und Galvanometer-Ausschlag sehr nahe proportional der angewendeten Quarzpulvermenge zunahm.

Doch wuchs die Potentialdifferenz E nur bei geringen Pulvermengen proportional mit denselben; bei wachsender Menge strebte sie einem Maximalwert von cca. 4 Volt zu, was sich aus der Abhängigkeit des mittleren Widerstandes der Suspension σ von der in ihr enthaltenen Quarzmenge erklärt, indem σ mit Zunahme derselben infolge der im §37 besprochenen Oberflächenleitung abnimmt.

Man kann somit auch umgekehrt aus der Abhängigkeit des E von der gemessenen Pulvermenge die Grösse des Potentialsprunges $\varphi_i - \varphi_a$ und die Grösse der Oberflächen-Leitfähigkeit, beziehungsweise die Dicke der elektrischen Doppelschichte ermitteln. Aus der von Stock ausgeführten Berechnung, deren Details hier zu weit

1) J. Stock, Krak. Anz. A 1913 p. 131.

führen würden, resultieren [für Nitrobenzol-Quarz] die Werte $(\varphi_i - \varphi_a) = 0{\cdot}053$ Volt und $d = 4{\cdot}5 . 10^{-7}$ cm, welch letzterer zufälligerweise genau mit dem früher (§ 37) hiefür erhaltenen Werte übereinstimmt.

In einer weiteren Arbeit[1] hat Stock diese Versuche auf andere Flüssigkeiten von grossem spezifischen Widerstand σ, nämlich Äther und Toluol, ausgedehnt. Für Äther ergibt sich ein Wert $(\varphi_i - \varphi_a) = 0{\cdot}0035$ Volt, dessen Kleinheit im Verein mit dem geringen Werte der Dielektrizitätskonstante K die Tatsache erklären dürfte, dass Quincke und Perrin keine Elektroosmose (bei Anwendung von Äther) bemerkten.

Toluol, dessen Verhalten sonst etwas abweichend ist, wies die grössten bisher beobachteten Potentialdifferenzen E (gegen 80 Volt) auf. Das Zeichen derselben war dasselbe wie bei Wasser, Nitrobenzol und Äther.

1) welche demnächst in dem Krak. Anz. 1914 erscheinen wird.

§ 75. [Riéty's Versuche über Elektrolyte mittlerer Konzentration in Glaskapillaren].

Die im Abschnitt I referierten Ergebnisse betreffs Abhängigkeit der Doppelschichte von der Natur und Konzentration des angewendeten Elektrolyten sind durch nachstehende Arbeiten in wesentlicher Weise ergänzt worden.

Riéty[2] hat seine Messungen über Strömungsströme (§ 53) auf noch grössere Konzentrationen (bis 2 norm.) und auf eine Anzahl verschiedener Elektrolyte ausgedehnt. Aus denselben geht hervor, dass Glas gegenüber Lösungen von KCl, KNO_3, K_2SO_4, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, KOH, HCl, H_2SO_4 eine positive, mit Zunahme der Konzentration anfangs rasch abnehmende Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ aufweist. Bei $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ wurde ein deutliches Minimum für 0·02 norm., bezw. 0·2 norm. Konzentration beobachtet. In verdünnten Lösungen von $Cu(NO_3)_2$ treten positive, bei grösserer Konzentration negative Werte auf und hier ist ein negatives Maximum vorhanden.

Verf. interpretiert seine Resultate grösstenteils im Sinne qualitativer Bestätigung der Perrin'schen Regeln. Mit den von Haber entwickelten Formeln der osmotischen Theorie (§) stimmen sie ebensowenig überein wie die Messungen von Cameron und Öttinger. Nebenbei wurde bemerkt (in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern), dass die Herstellung constanter Werte von $(\varphi_i - \varphi_a)$ ein mehrtägiges Durchströmen der angewendeten Lösung erfordert und dass schon der Durchtritt einer Luftblase durch die Capillare genügt, um eine langandauernde Störung hervorzurufen.

2) L. Riéty, C. R. 154. 1215. 1411. 1912; Recherches sur la force electromotrice produite par l'écoulement, Thèse. Paris. Gauthier-Villars. 1913.

§ 76 [Elektroosmose von Elektrolyten durch organische Diaphragmen].

Auf Diaphragmen von Gelatine, Agar, Pergamentpapier und auf verschiedene, in 0·001 bis 0·1 mol. Konzentration angewendete Elektrolyte [HNO_3, HCl, $NaOH$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $NaCl$, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, Na_3PO_4, $Cu(NO_3)_2$] bezieht sich eine nach der elektroosmotischen Methode (analog Perrin § 49) ausgeführte Arbeit von J.O. Wakelin Barratt und A.B. Harris [1]. In allen Fällen fanden sie eine positive Überführung, mit Ausnahme von Gelatine mit HNO_3, $Cu(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, welche zur Anode überströmten. Im Allgemeinen wuchs die Überführung mit der Konzentration, nur bei Agar traten Maxima für bestimmte Konzentrationen auf. Für kathodische Überführung sind zwei- und dreiwertige Anionen besonders wirksam, während zwei- und dreiwertige Kationen denselben entgegen wirken.

Letzteres Ergebniss stimmt auch mit einer früheren, analogen, an Diaphragmen aus Textilstoffen (Wolle, Baumwolle, Seide) ausgeführten Untersuchung von Larguier de Bancels [2] überein.

§ 77. [Elektroosmose sehr verdünnter Elektrolyte].

G. v. Elissafoff [3] hat eine durch die Lemström'schen Versuche (§ 40) angeregte elektroosmotische Methode zur Untersuchung verdünnter Elektrolyte in Anwendung gebracht. Ein teilweise mit der Flüssigkeit gefülltes Stück Kapillarröhre (aus Glas oder Quarz) wurde der Länge nach in horizontaler Richtung zwischen zwei mit einer Influenzmaschine verbundenen Elektroden angebracht, und zwar so dass das gefüllte Ende der Anode gegenüberstand. Die Menge der Flüssigkeit, welche in bestimmter Zeit entlang der benetzten Röhrenwand zu dem anfangs leeren, der Kathode gegenüberliegenden Ende überströmte, wurde als Maass der Elektroosmose angesehen. Daraus schloss der Verfasser, auf Grund vergleichender Messungen an der Lösung und an reinem Wasser (Leitfähigkeit $\kappa = 2.10^{-6}$), auf die relative Grösse der Potentialdifferenzen ($\varphi_i - \varphi_a$).

Beispielsweise seien zwei Versuche hier angeführt, bedeutet c die Konzentration in 10^{-6} Molen und v die überführte Flüssigkeitsmenge (in mm):

NaCl Lösung in Glaskapillare:

c:	0	7·5	22·5	68·0	136	225	2240	4500	9000
v:	50	51	43	37	31	26	8	5	2

1) J.O. Wakelin Barratt und A.B. Harris, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 221. 1912.
2) Larguier de Bancels, C. R. 149. 316. 1909.
3) G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 79. 385. 1912.

$Th(NO_3)_4$ – Lösung in Quarzkapillare:

c:	0	0'36	1'0	1'9	3'8
v:	50	27	2	0	−12

Ganz erstaunlich ist die Wirkung minimaler Konzentrationen im letzteren Falle; es genügte, gemäss den obigen Zahlen, ein Zusatz von 0'2 mg. des (krystallwasserhaltigen) Salzes pro Liter Wasser, um die Elektrosmose auf die Hälfte herabzusetzen, und bei zehnmal grösserer Konzentration trat sogar negative Überführung (gegen die Anode zu) ein.

Zu präzisen Messungen[1] eignet sich eine solche Methode nicht, aber angesichts so kolossaler Unterschiede im Verhalten verschiedener Elektrolyte, wie sie jene zwei Beispiele zeigen, ist die Ableitung qualitativer Schlüsse aus jenen Messungen wohl berechtigt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende:

Alle untersuchten Elektrolytzusätze, mit Ausnahme der Alkalien, verminderten die kathodische Überführung bei Glas und Quarz; Alkalien erhöhten sie bei Quarz, vielleicht auch, in schwacher Konzentration, bei Glas. Kationen übertreffen an Einfluss die Anionen. Die Wirkung der Kationen der Leichtmetalle wächst mit der Wertigkeit derselben. Abnormal starke Wirkung wird von H-Ionen, besonders aber von Kationen der Schwermetalle sowie organischer Basen (Farbstoffe) ausgeübt. Salze mit Leichtmetall-Kationen und organischem Anion sind wirksamer als mit anorganischem Anion. Allgemein gehen die Wirksamkeit der Ionenzusätze ganz parallel mit der anderweitig bekannten Koagulationsfähigkeit derselben.

Was die theoretische Interpretation dieser Resultate anbelangt, so bemerken H. Freundlich und G. v. Elissafoff im zweiten Teil der Arbeit, dass weder Perrin's Theorie zu halten ist, welche Alles auf die Beweglichkeit der H und OH-Ionen zurückführt, noch Haber's osmotische Theorie, noch Freundlich's Adsorptionstheorie in ihrer ursprünglichen Gestalt. Wäre die von letzterem gegebene Erklärung des Doppelschichtpotentials durch verschiedene Adsorption der Ionen (§ 70) richtig, so müssten die stark adsorbierbaren Anionen organischer Säuren eine negative Aufladung der Wand begünstigen (wie die Alkalien), was sich nicht bestätigt. Die Verfasser schliessen, dass die elektrischen Eigenschaften der Wand eine eigene, von der Art des Materials abhängende Ursache haben, und dass die Adsorption nur mittelbar, durch Änderung der Konzentration des (ganzen) Salzes an der Wand, ins Spiel tritt.

[1] Die von Verf. angenommene empirische Gleichung $\Delta v = k \log c + \gamma$ kann wohl nicht allgemein richtig sein, da sie für $c = 0$ den Wert $\Delta v = -\infty$ ergeben würde.

Abschliessend können wir wohl sagen, dass die Helmholtz'sche Theorie der elektroosmotischen Erscheinungen in formaler Hinsicht den bisher bekannten Tatsachen gerecht wird.

Was aber die physiko-chemische Seite derselben anbetrifft, sind wir heute zwar zur Kenntniss verschiedener empirischer Gesetzmässigkeiten gelangt, insbesondere in Bezug auf den Einfluss von Elektrolytzusätzen, sind aber von einem wahren Verständniss derselben noch weit entfernt.

